

**М. А. ВАНИЕВ, Н. В. СИДОРЕНКО  
Д. В. ДЕМИДОВ, Ю. В. СОЛОВЬЕВА**

**КАУЧУКИ  
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ  
ИЗДЕЛИЙ  
С ПОВЫШЕННЫМ РЕСУРСОМ  
РАБОТОСПОСОБНОСТИ**



М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко  
Д. В. Демидов, Ю. В. Соловьева

**КАУЧУКИ  
ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ  
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ  
С ПОВЫШЕННЫМ РЕСУРСОМ  
РАБОТОСПОСОБНОСТИ**

*Учебное пособие*



Волгоград  
2013

Рецензенты:

кафедра «Химия и технология переработки эластомеров»  
Казанского национального исследовательского технологического университета,  
зав. кафедрой д-р техн. наук, профессор *С. И. Вольфсон*

д-р техн. наук профессор, зав. кафедрой «Химия и химическая технология  
органических соединений и переработка полимеров» Воронежского  
государственного университета инженерных технологий *О. В. Карманова*

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

**Ваниев, М. А.**

Каучуки для изготовления резинотехнических изделий с  
повышенным ресурсом работоспособности : учеб. пособие /  
М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, Д. В. Демидов, Ю. В. Со-  
ловьева; ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 72 с.

ISBN 978–5–9948–1312–6

Учебное пособие посвящено обзору современного ассортимента каучуков специального назначения, применение которых во многом обуславливает эффективность работы резинотехнических изделий в узлах автомобилей, железнодорожных подвижных составов, различных уплотнений для самолетостроения и нефтегазодобывающей промышленности.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров», а также по программе магистерской подготовки «Технология переработки эластомеров». Сведения, представленные в пособии, могут быть полезны для аспирантов, преподавателей и специалистов-практиков, соприкасающихся с решением задач по разработке резинотехнических изделий с повышенным ресурсом работоспособности.

Ил. 7. Табл. 38. Библиогр.: 43 назв.

ISBN 978–5–9948–1312–6

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2013

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Список условных сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	5
1. Акрилатные каучуки.....	7
2. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки.....	16
3. Полифторфосфазеновые каучуки.....	24
4. Фторкаучуки и эластомеры на их основе.....	31
5. Эпихлоргидриновые каучуки.....	40
6. Этиленакрилатные каучуки.....	49
7. Этилен-винилацетатные каучуки.....	58
8. Фторсилоксановые каучуки.....	64
Заключение.....	68
Библиографический список.....	69

## СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

РТИ	– резинотехнические изделия
СК	– синтетический каучук
ОДС	– остаточная деформация сжатия
ТГА	– термогравиметрический анализ
НАК	– нитрил акриловой кислоты
АК	– акрилатный каучук
ГБНК	– гидрированный бутадиен-нитрильный каучук
ФК	– фторкаучук
ЭХГК	– эпихлоргидриновый каучук
ЭАК	– атиленакрилатный каучук
ЭВАК	– этилен-винилацетатный каучук
ФСК	– фторсилоксановый каучук

Развитие мирового рынка каучуков в последние годы определяется изменяющимися приоритетными требованиями к комплектующим из эластомеров, используемых в авиа- и автомобилестроении, нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

Переход на новые масла и топлива с различными присадками (аминные ингибиторы коррозии и др.), повышение температуры в подкапотном пространстве автомобилей и т. д., ужесточают критерии к применяемым РТИ для авиа- и автостроения.

Интенсификация условий нефтегазодобычи (большие глубины и скорость бурения, увеличение рабочего давления на оборудование и повышенная температура при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, а также наличие в нефти и природном газе сероводорода, углекислого газа, метана, пластовой воды и других сопутствующих углеводородов) обуславливает повышение требований к комплектующим изделиям [1].

Решение сложных задач по разработке и изготовлению РТИ с улучшенными эксплуатационными свойствами невозможно без использования новых каучуков специального назначения (акрилатные, эпихлоргидриновые, фторэластомерные, этиленвинилацетатные, гидрированные бутадиен-нитрильные, полифосфазеновые и др.).

В изданных ранее учебниках, монографиях и учебных пособиях [3–12] представлен фактически весь спектр каучуков (преимущественно советского периода производства), включая особенности их синтеза и структуры получаемых полимеров, а также детального рассмотрения их физических, технологических и эксплуатационных характеристик. Однако за последние 10–15 лет на мировом рынке произошли существенные изменения в ассортименте. Некоторые типы СК по разным обстоятельствам оказались не конкурентоспособными. С другой стороны, образовались новые предприятия со своей марочной номенклатурой, появились более эффективные вулканизирующие системы и другие ингредиенты, а также усовершенствовались рецептуры смесей и технологические приемы их переработки. К сказанному следует добавить, что специалисты-практики отмечают тенденцию к увеличению объемов и расширению ассортимента продукции, изготавливаемой на основе им-

портных каучуков. При этом описательная информация об этих СК ограничена и предлагается, как правило, не на русском языке. В этой связи актуальным является обобщение информации по наиболее востребованным новым типам каучуков и представление ее в «сконцентрированном» виде.

С учетом вышеизложенного, в данном учебном пособии авторы ставят целью проиллюстрировать современный ассортимент каучуков, применение которых обеспечивает изделиям более длительный ресурс работоспособности при низких и/или повышенных температурах, под действием кислорода, озона, нефти и сопутствующих продуктов ее добычи и переработки, а также в условиях трения, высоких механических и динамических нагрузок.

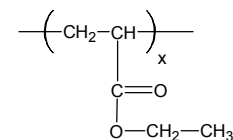
В пособии представлен материал, явившийся результатом анализа зарубежных и российских источников научно-технической информации за истекшие годы XXI века, а также данных специализированных интернет-ресурсов. Ставилась задача по выявлению действующих производителей СК именно определенных типов, очерчиванию спектра предлагаемых ими на рынке марках с расшифровкой цифровых и буквенных обозначений. Кроме того, представлялось необходимым сконцентрировать сведения, относящиеся к практическому рецептуростроению резиновых смесей, особенностям их переработки и вулканизации, комплексу эксплуатационных свойств и применению эластомеров.

Структурно пособие построено на рассмотрении в алфавитном порядке каучуков, которые в настоящее время доминируют в основе рецептур смесей для РТИ машиностроительного и нефтегазодобывающего назначения. Следует отметить, что перечень их не полон. Не включены, в частности, полисульфидные, валцуемые уретановые, не фторированные варианты силоксановых каучуков и хлорированные каучукоподобные продукты. Это связано, во-первых, с тем, что ассортимент марок в основном устоялся, а в опубликованных ранее монографиях и других специализированных источниках о них приводится практически исчерпывающая информация. Во-вторых, изделия на их основе не всегда соответствуют комплексным требованиям по морозо-, тепло-, масло- и бензостойкости, упруго-прочностным и другим параметрам. В этом плане, а также по другим составляющим, по-видимому, могут возникнуть замечания, которые с благодарностью будут приняты и учтены.

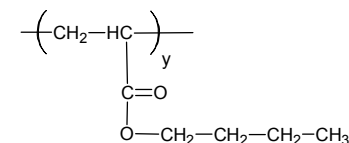
## 1. АКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ

Акрилатные каучуки (АК) – группа эластомеров, стойких к повышенной температуре и воздействию продуктов нефтепереработки. В соответствии со стандартом ASTM D2000/SAE J200 они имеют аббревиатуру ACM. Резины на их основе сохраняют работоспособность в области температур от минус 40 до 175 °С (а вулканизаты определенной марки и до плюс 190 °С). Использование полиакрилатных каучуков экономически более целесообразно, чем гидрированных нитрильных или фторкаучуков [5].

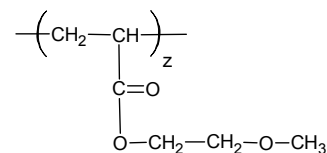
АСМ-эластомеры могут содержать остатки одного или нескольких из нижеперечисленных мономеров: этилакрилат, бутилакрилат, метокси- и бутоксиэтилакрилат. Их структурные формулы приведены ниже.



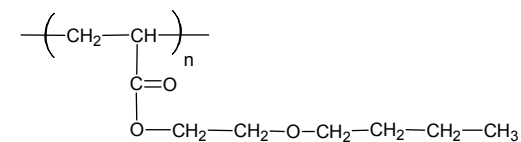
Этилакрилат



Бутилакрилат



Метоксиэтилакрилат



Бутоксиэтилакрилат

Химически активными в этом случае являются двойные связи, однако мономеры для синтеза таких каучуков могут содержать и реакционноспособные атомы галогенов, эпоксидные и карбоксильные группы, либо их комбинации. Использование этилакрилата способствует получению каучука с хорошей тепло- и маслостойкостью, но с недостаточной устойчивостью к воздействию низких температур (лишь до минус 15 °С). Бутилакрилат повышает устойчивость к низким температурам (до минус 40 °С), но снижает стойкость к воздействию нефтепродуктов. Наилучший баланс между

маслобензостойкостью и устойчивостью к воздействию низких температур обеспечивает комбинирование метоксиэтилакрилата с этилакрилатом и бутилакрилатом [6].

Ассортимент каучуков достаточно широкий и они производятся несколькими ведущими фирмами (табл. 1). Общепризнанным лидером является корпорация Zeon, которая предлагает на рынке обширную линейку каучуков (табл. 2).

По номеру продукта можно определить некоторые особенности каучуков. Так, например, серии AR70 и 4050 корпорации Zeon содержат, соответственно, хлор и Cl/COOH в качестве концевых групп, а последняя цифра от 1 до 4 ориентировочно показывает устойчивость к воздействию низких температур (1 – до минус 15 °C, 2 – до минус 28 °C, 3 и 4 – до минус 40 °C). Новая серия HT-ACM (HT – high temperature) включает в себя каучуки с повышенной теплоустойчивостью [7, 8]. Кроме того, к маркировке каучуков с улучшенной перерабатываемостью добавляют буквы EP (easy processing).

Продукция Tohpe Corporation (торговая марка TOA Acron) серии 800 содержит хлор, серий 600 и 700 – эпоксидные группы, а серии 500 – хлор и карбоксильные группы.

Корпорация JSR использует первую цифру как характеристику низкотемпературных свойств (расшифровка – как показано выше), и вторую – как указатель концевых групп – 1 – хлор, 2 – эпоксидные.

При изготовлении резиновых смесей необходимо иметь в виду то, что каучуки термопластичны по своей природе и из-за этого имеет место быстрое снижение вязкости в процессе смешения. Необходимо организация эффективного охлаждения для предотвращения залипания. Для качественного смешения и предотвращения скорчинга (преждевременной вулканизации) наиболее целесообразно двухстадийное приготовление смеси с промежуточной вылежкой. Следует избегать попадания в резину оксидов металлов, стеарата цинка, серы.

Производители и номенклатура акрилатных каучуков [6]

Тип реакционноспособной группы	Низкотемпературный предел эксплуатации, °C	Производители акрилатных каучуков					
		Zeon Chemicals*	Zeon Corporation	Tohpe Corporation	NOK	JSR	Nissin
Хлор	-15	AR71	AR71	AR801	Noxtitle A1095 Noxtitle PA401	AR110	RV1220
	—	—	—	—	Noxtitle A1165	—	—
	-25	AR72LP, AR715	AR72LP, AR72LS	ARK40, AR825	—	AR210	RV1240
	—	—	AR72HF	—	—	—	—
	-40	—	AR74	ARK 60	—	AR310, AR411	RV1260
Эпоксидные	-15	—	AR31, AR51	AR601	—	AR120	RV1020
	-25	—	AR32, AR42W	AR740	—	AR220	RV1040
	40	—	AR53L, AR54	AR760	—	AR320	RV1060
Хлор/карбоксильные	-15	4051, 4051EP	—	AR501, AR501L	—	—	—
	—	4051CG	—	—	—	—	—
	-25	4052, 4052EP,	—	AR540, AR540L	—	—	—
	—	4062, 4065	—	—	—	—	—
	-40	4053EP, 4054	—	—	—	—	—
Карбоксильные	-15	—	—	—	Noxtitle PA501	—	—
	25	—	AR22	—	Noxtitle PA502	—	—
	30	—	AR12	—	—	—	—
	-40	—	ARM	—	—	—	—
Винильные	-15	—	—	—	—	—	RV2520
	-25	—	—	—	—	—	RV2540
	-40	—	—	—	—	—	RV2560

Примечание. \*Не приведены каучуки серии HT-ACM производства Zeon Chemicals.

9

Торговые марки и некоторые свойства акрилатных каучуков производства Zeon\*

Серия		Объемное набухание в нефти, %	Температура стеклования, °C	Вязкость, усл. ед. Муни	Особенности применения, некоторые свойства
HyTemp	Nipol				
AR12	Nipol AR12	30	-30	28-38	С наилучшей долговременной теплостойкостью при сохранении остальных свойств
AR12 HR	—	24	-25	34-44	Специально для экструзии
AR214	Nipol AR14	30	-40	30-40	Специально для экструзии. Низкотемпературная версия AR12 HR
4051	—	11	-18	46-58	Низкое значение ОДС, высокая скорость вулканизации, максимальная стойкость к воздействию нефти.
4051EP	—	11	-18	35-47	Версия 4051 с улучшенной перерабатываемостью
4051CG	—	11	-18	25-37	Версия 4051 для использования в составе клеев и адгезивов
4451CG	—	11	-18	25-7	Гранулированный вариант 4051CG
4065	—	16	-30	27-45	Оптимальное сочетание температурного интервала эксплуатации, ОДС и стойкости к нефти
4052	—	17	-30	32-40	Вариант 4051 с улучшенной длительной стойкостью к низким температурам, но с немного худшей стойкостью к нефти
4052EP	—	17	-32	20-35	Версия 4052 с улучшенной перерабатываемостью
4053EP	—	24	-42	23-31	Наилучший баланс низкотемпературных свойств и стойкости к нефти
4054	Nipol AR54	63	-41	22-34	Уменьшенная стойкость к нефти при очень хороших низкотемпературных характеристиках
4454	—	63	-41	22-37	Гранулированный вариант 4054
HyTemp AR71	Nipol AR71	11	-18	42-54	Температура эксплуатации до +175 °C при очень хорошей стойкости к нефти
HyTemp AR715	—	15	-24	27-39	Улучшенная стойкость к воздействию низких температур
—	Nipol AR72HF	20	-28	43-53	Хороший баланс между нефте- и температуростойкостью
HyTemp AR72LF	—	22	-28	28-36	Наилучший баланс низкотемпературных свойств и стойкости к нефтепродуктам. Улучшенная перерабатываемость
HyTemp AR74	Nipol AR 74X	28	-40	25-35	Наилучший баланс низкотемпературных свойств и стойкости к нефтепродуктам

Примечание. \*Ввиду того, что ассортимент постоянно обновляется, таблица может не полностью отражать имеющийся на данный момент перечень марок.

Срок хранения смесей на основе большинства АСМ (за исключением каучуков с эпоксидными группами) небольшой и составляет лишь 2–3 недели в зависимости от компонентного состава и температуры окружающей среды.

Для вулканизации могут быть использованы различные системы; большинство из них базируются на сочетании стеарата калия (натрия) и серы (донора серы). Это так называемые «soap-sulfur»-системы.

Очень хорошими прочностными свойствами и стойкостью к воздействию температур обладают эластомеры, вулканизация которых происходит за счет реакций атомов хлора, однако они характеризуются неудовлетворительным значением ОДС.

Вулканизирующими системами для каучуков с эпоксидными группами являются Zeonet A (сшивающий агент), BF (ускоритель) и НуTemp SR50 (антискорчинг) в комбинации с бензоатом аммония. Резины характеризуются высокой гидролитической стабильностью и теплостойкостью.

Наличие карбоксильных групп в структуре каучуков способствует быстрой вулканизации, а эластомеры отличаются прекрасной стойкостью к воздействию тепла, автомобильных масел и гидравлических жидкостей, обладают низким значением ОДС.

Каучуки, содержащие одновременно атомы хлора и карбоксильные группы, способны вулканизоваться под действием различных вулканизирующих систем; резинам на их основе присущи высокая стойкость к воздействию тепла и низкое значение ОДС. Скорость вулканизации и склонность к скорчингу регулируется комбинацией вулканизирующего агента и ускорителя [9].

Сочетание в эластомерах карбоксильных и эпоксидных групп позволяет получать резины с более высокой гидролитической стабильностью, чем у хлорсодержащих аналогов.

Для всех вариаций типов каучуков и вулканизирующих систем необходимо дополнительное термостатирование для достижения наилучшего комплекса свойств. Как правило, оптимальный режим этой технологической операции 4 часа при 175–180 °С.

Стандартные рецептуры, особенности технологических свойств смесей и сравнительные свойства вулканизатов на основе АСМ-эластомеров с реакционноспособными атомами хлора приведены в табл. 3.

**Стандартные рецептуры смесей и свойства вулканизатов акрилатных каучуков  
с реакционноспособными атомами хлора [6]**

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Тип акрилатного каучука и численные значения показателей			
	AR71	AR715	AR72LF	AR74
AR71	100	—	—	—
AR715	—	100	—	—
AR72LF	—	—	100	—
AR74	—	—	—	100
Технический углерод N550	65	75	80	80
Стеариновая кислота	1	1	1	1
TE80 Paste (технологическая добавка)	2	2	2	2
AgeRite Stalite S (окислительный дифениламин)	2	2	2	2
HyTemp SR50 (сшивающий агент на основе триазина)	5,2	5,2	5,2	5,2
<i>Технологические свойства</i>				
Вязкость (ML I + 4 при 100 °C), усл. ед. Муни	76	79	87	75
$t_s$ , мин	5,6	10,9	10	12,7
<i>Свойства вулканизатов (4 мин × 190 °C) до/после термостатирования (4 ч × 177 °C)</i>				
Твердость, усл. ед. Шор А	66/70	69/77	68/80	70/79
Модуль при растяжении 100 %, МПа	6,7/8,5	7,2/9,2	8,8/10,5	8,5/10,2
Прочность при разрыве, МПа	11,8/12,5	9,7/11,5	10,1/11,5	9,4/10,9
Относительное удлинение при разрыве, %	230/160	195/180	140/135	125/120
ОДС (70 ч × 150 °C) вулканизатов (6 мин × 190 °C), до/после термостатирования, %	21/14	22/15	23/16	26/16
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения на воздухе (70 ч × 190 °C) до/после термостатирования</i>				
Твердость, Шор А	14/13	16/1	20/9	17/9
Прочность при разрыве	–18/–29	–3/16	–5/–16	–18/–20
Относительное удлинение при разрыве	–28/–3	–3/–3	–32/–22	–60/–46
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения (70 ч × 150 °C) в СЖР-3 (ASTM #3 Oil) до/после термостатирования</i>				
Твердость, Шор А	–6/–10	–7/–15	–7/–19	–15/–24
Прочность при разрыве	6/0	7/–9	1/–11	–8/–20
Относительное удлинение при разрыве	–7/34	–3/6	7/11	12/17
Изменение объема	9,5/11,5	14,5/17,5	15,5/18	22/25



Как видно из данных таблицы, при одинаковом составе вулканизирующей группы склонность к подвулканизации ( $t_5$ ) существенно зависит от типа каучука. Следует учитывать большую опасность скорчинга для хлорсодержащих АСМ типа AR71.

После стадии термостатирования для всех каучуков характерно увеличение прочностных свойств и твердости при снижении эластических свойств (особенно применительно к AR71 и AR715). Показатели ОДС для термостатированных образцов существенно лучше. В целом, все представленные данные свидетельствуют о достаточно хорошей стойкости к термоокислительному старению и маслостойкости вулканизатов акрилатных каучуков, протестированных в сравнительно «жестких» температурно-временных условиях.

Аналогичная информация по каучукам с эпоксидными и карбоксильными группами, а также содержащим хлор и карбоксильные реакционноспособные группы, имеется в [6, 9]. Общим для них является сравнительно хорошая устойчивость к действию масел и дизельных топлив, в том числе, при повышенных температурах.

Вместе с тем, важно отметить, что большинство АСМ не отличаются стойкостью к воздействию автомобильных бензинов. Этого недостатка лишена новая марка акрилатного каучука AR13FR [9, 10].

Изделия на основе акрилатных каучуков нашли широкое применение в автомобилестроении и в составе комплектующих для оборудования, используемого при нефтегазодобыче и переработке.

В качестве конкретного примера в табл. 4 приведена рецептура для уплотнителя масляного поддона автомобильного двигателя, а также свойства материала.

Таблица 4

**Рецептура резиновой смеси для изготовления уплотнителя масляного поддона автомобильного двигателя и свойства вулканизатов**

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов (мас. ч.) и численные значения показателей
HyTemp AR 72LF	100
Стеариновая кислота	1
Struktol WB222 (пластификатор на основе эфиров алифатических жирных кислот)	2

Окончание табл. 4

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов (мас. ч.) и численные значения показателей
AgeRite Stalite S (октилированный дифениламин)	2
Технический углерод N550	48
Zisnet F-PT (вулканизирующий агент)	0,55
Butyl Zimate (бутилцимат)	1,0
Антискорчинг Santogard PVI (N-(циклогексил-тио)фталимид)	0,3
Thiate H (1,3-диэтилтиомочевина)	0,5
Всего	155,35
<i>Свойства вулканизатов (4 мин × 190 °C) после термостатирования (4 ч × 177 °C)</i>	
Твердость, усл. ед. Шор А	54
Модуль при растяжении 100 %, МПа	3,5
Прочность при разрыве, МПа	9,6
Относительное удлинение при разрыве, %	270
Прочность при раздире, кН/м	28,9
ОДС (70 ч × 150 °C) вулканизатов (6 мин × 190 °C), %	
Термостатирование (4 ч × 177 °C)	26
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения на воздухе (46 ч × 177 °C)</i>	
Твердость, Шор А	7
Прочность при разрыве	–9
Относительное удлинение	–17
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения (46 ч × 150 °C) в СЖР-3 (ASTM #3 Oil)</i>	
Твердость, Шор А	7
Прочность при разрыве	–9
Относительное удлинение при разрыве	–17
Изменение объема	15,5

Использование АСМ для изготовления комплектующих оборудования нефтегазодобывающей промышленности иллюстрируется данными табл. 5.

Таким образом, современный ассортимент акрилатных каучуков отличается разнообразием для получения изделий с долговременной стойкостью к действию полусинтетических и синтетических масел, консистентных смазок и трансмиссионных жидкостей, в том числе, в условиях повышенных температур в сочетании с озоностойкостью. Это предопределяет тот факт, что по статистике

примерно 80 % полимеров на основе ACM используются в комплектации современных автомобилей ведущими производителями (Toyota, Mercedes-Benz, Audi, Volvo, Opel, Renault, Fiat и др.) при изготовлении различных маслостойких уплотнений, колец, защитных колпачков свечей зажигания, шлангов и пр.

Таблица 5

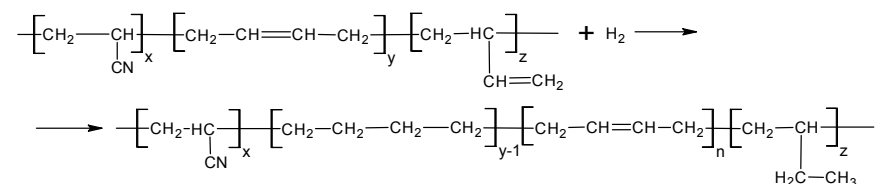
**Рецептура и свойства материала  
для изготовления бурового противовыбросового обратного клапана**

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов (мас. ч.) и численные значения показателей
HyTemp 4053EP	100
Стеариновая кислота	1
Struktol WB222 (пластификатор на основе эфиров алифатических жирных кислот)	2
Технический углерод N990	120
TP-759 (пластификатор на основе смеси сложных и простых эфиров)	5
Vanax 829 (сшивающий агент 5,5'-дитиобис-(1,3,4-тиодиазол-2(3H)-тион)	0,9
Butyl Tuads (тетрабутилтиурам, 72 %)	3,5
Synpro-Warc G (DPS) D-80 (концентрированная дисперсия антиоксидантов)	0,2
Всего	232,6
<i>Свойства вулканизатов (10 мин × 177 °C), после термостатирования (4 ч. × 177 °C)</i>	
Вязкость, усл. ед. Муни (ML 1 + 4, 100 °C)	45
Твердость, усл. ед. Шор А	58
Модуль при растяжении 100 %, МПа	5,9
Прочность при разрыве, МПа	7,2
Относительное удлинение при разрыве, %	130
ОДС В (%), после 22 ч при 150 °C	19
Температура хрупкости ASTM D2137, °C	–32
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения (70 ч × 150 °C) в СЖР-3 (ASTM #3 Oil)</i>	
Твердость, Шор А	–12
Прочность при разрыве	–13
Относительное удлинение при разрыве	–8
Изменение объема	17

## 2. ГИДРИРОВАННЫЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫЕ КАУЧУКИ

По сравнению с обычными бутадиен-нитрильными каучуками основная техническая мотивация получения гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков (HNBR, ГБНК) заключалась в повышении верхнего температурного предела эксплуатации и улучшении стойкости к различным видам старения при сохранении масло- и бензостойкости. Фактически ГБНК представляют собой продукты модификации крупнотоннажно производимых бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием звеньев нитрила акриловой кислоты (НАК). Главная цель такой модификации – придание максимальной насыщенности бутадиеновым блокам каучука как 1,4-, так и 1,2-присоединения. Именно из-за наличия сравнительно большого количества двойных связей в макромолекулах обычных нитрильных каучуков изделия на их основе не всегда отвечают эксплуатационным требованиям.

Указанные проблемы могут быть решены применением ГБНК, который производится каталитическим гидрированием по схеме:



Модификации подвергают раствор бутадиен-нитрильного каучука с применением гомогенных катализаторов (ацетат, стеарат, тартрат палладия; комплексные гидриды родия, комплексы рутения). Получаемый таким образом полимер способен кристаллизоваться при растяжении. В зависимости от содержания НАК температура его стеклования находится в пределах от минус 15 °C до минус 40 °C. Каучуки с высокой степенью гидрирования (содержащие минимальное количество двойных связей) обладают уникальным комплексом свойств, позволяющим конкурировать с резинами из фторкаучуков [1, 6].

Первоначально каучуки этого типа промышленно производились компаниями Goodyear (в виде латекса), Bayer, Nippon Zeon, и

Polysar. Усовершенствование технологии, внедренной в начале 80-х годов XX века, а также укрупнение производств с перераспределением интеллектуальной собственности привело к тому, что в настоящее время в промышленных объемах гидрированные нитрильные каучуки производятся LANXESS (компания, выделившаяся из концерна Bayer, Германия) под торговой маркой Therban и подразделениями Zeon (Япония) под маркой Zetpol.

Некоторые характеристики и рекомендации по применению каучуков указанных производителей приведены в табл. 6 [11, 12].

Маркировка каучука содержит четыре цифры: первая из них меняется от 0 до 4 и показывает процентное содержание связанного акрилонитрила (0~50 %; 1~45 %; 2~36 %; 3~25 %; 4~17 %). Вторая указывает на особенности полимера по мономерному составу (0 – двойной сополимер, 1 – тройной сополимер). Третья и четвертая цифры свидетельствуют о глубине гидрирования (остаточной ненасыщенности) макромолекул, выраженной йодным числом.

В табл. 6 представлены не все имеющиеся марки Zetpol. При одинаковом цифровом обозначении, равном содержании нитрила акриловой кислоты, степени гидрирования и йодного числа, существуют марки с низкой вязкостью по Муни и с улучшенной технологичностью.

В этих случаях в маркировку каучука после цифр добавляется L либо EP, соответственно. Тип каучука, содержащий в маркировке после цифр букву H, характеризуется повышенными значениями вязкости по Муни и рекомендуется для получения вулканизатов с низкими значениями ОДС, в частности, для РТИ нефтебурового назначения.

В ассортименте также присутствуют модифицированные варианты Zetpol, а именно – компаудированные с поливинилхлоридом для изготовления топливных рукавов и диафрагм (PBZ123); содержащие метакрилат цинка марки (ZSC 2295CX, ZSC 2295L, ZSC 2395) для увеличения прочности, сопротивления раздиру, твердости (95 и более усл. ед. Шор А), стойкости к абразивному износу при сохранении эластических свойств.

Ассортимент базовых марок гидрированных нитрильных каучуков производства Zeon

Марка Zetpol	НАК, %	Вязкость, усл. ед. Муни	Степень гидрирования, %	Йодное число	Особенности свойств и области применения
0020	50	58–72	91	23	Максимальная устойчивость к топливам и растворителям
1000L	44	58–72	98	7	Пониженная вязкость, рекомендуется для литьевого и инъекционного формования для получения изделий в нефтегазовой отрасли
1010	44	78–92	96	10	Для топливостойких рукавов, диафрагм и уплотнений. Применяется в автомобильной промышленности
1020	44	71–85	91	24	Рекомендуется для литьевого и инъекционного формования. Серная вулканизация
2000	36	78–92	> 99,5	4	Для о-колец, уплотнений и получения изделий в нефтегазовой отрасли с хорошей теплостойкостью и озоностойкостью
2000EP	36	23–37	> 99,5	7	Версия 2000 с улучшенной перерабатываемостью. Рекомендуется для литьевого и инъекционного формования
2010H	36	> 120	96	11	Высоковязкий, характеризуется низким значением ОДС
2010	36	78–92	96	11	Для о-колец, уплотнений и получения изделий в нефтегазовой отрасли с оптимальным балансом теплостойкости и низкого показателя ОДС
2011L	36	53–63	94	18	Для изготовления ремней, с идеальным балансом между теплостойкостью и низкими гистерезисными потерями при динамических нагрузках
2020	36	71–85	91	28	Для уплотнений, роликов, ремней в нефтегазовой отрасли. С идеальным балансом между теплостойкостью и низкими гистерезисными потерями при динамических нагрузках
2030H	36	> 110	85	37	Высоковязкая версия 2030. Специальная марка с хорошими динамическими свойствами для применения в нефтегазовой промышленности
2030L	36	50–65	85	57	С высоким уровнем ненасыщенности и хорошими динамическими характеристиками. Рекомендуется для нефтегазовой отрасли
3310	25	60–100	95	15	С улучшенными низкотемпературными характеристиками (до –33 °С)
4300	17	55–95	> 99,5	10	С высокой степенью гидрирования при сохранении низкотемпературных свойств и уровня теплостойкости. Для экстремальных условий эксплуатации, с высокой стойкостью к топливам
4310	17	52–72	95	15	С улучшенными низкотемпературными характеристиками (до –36 °С). Верхний температурный предел эксплуатации 160–170 °С.

Ассортимент каучуков торговой марки Therban приведен в табл. 7. Первые две цифры в обозначении – это среднее содержание акрилонитрила (в процентах), а буквенные расшифровываются следующим образом: LT – для низких температур, AT – с низкой вязкостью, XT – карбоксилированные, ART – модифицированные акрилатами, VP (Versuchsprodukt) – временный продукт [11].

Таблица 7

Ассортимент каучуков Therban

Марка Therban	НАК, %	Вязкость, усл. ед. Муни	Остаточная ненасыщенность, %
Каучуки с высокой степенью гидрирования			
A 3406	34	63	0,9
A 3407	34	70	0,9 max
A 3607	36	66	0,9 max
A 3907	39	70	0,9 max
A 4307	42,5	63	0,9 max
A 4309	43	100	0,9 max
Частично ненасыщенные			
C 3446	34	61	4
C 3467	34	68	5,5
VP KA 8837	34	55	18
B 3627	36	66	2
B 3629	36	87	2
C 4367	43	61	5,5
C 4369	43	97	5,5
Пониженной вязкости – серия AT			
AT A 3404 (ранее – KA 8966)	34	39	0,9 max
AT A 3904 VP	39	39	0,9 max
AT A 4304 VP	43	39	0,9 max
AT C 3443 VP	34	39	4,0
AT C 4364 VP	43	39	5,5
Низкотемпературные марки – серия LT			
LT 2157	21	70	5,5
LT 2057 (ранее – KA 8886)	21	67	5,5
LT 2007 (ранее – KA 8882)	21	74	0,9 max
AT LT 2004 VP	21	39	0,9 max
С карбоксильными группами – серия XT			
XT VP KA 8889	33	77	3,5
С повышенной теплостойкостью (Heat Resistant Technology) – серия HT			
HT VP KA 8805	34	45	0,9 max
Модифицированные акрилатом цинка			
VP KA 8796	34	22	5,5

Большинство марок ГБНК характеризуется сравнительно высокой вязкостью, но с повышением температуры вязкость каучука значительно снижается.

Наполненные резиновые смеси также имеют повышенную исходную вязкость по Муни и по этому показателю они аналогичны резиновым смесям на основе фторкаучуков, но в отличие от последних, трудностей при их переработке не наблюдается. Корректировка технологических свойств легко достигается путем введения пластификаторов. Резиновые смеси на основе ГБНК можно изготавливать в резиносмесителе или на вальцах. Благодаря низкой плотности ГБНК и его способности к высокому наполнению можно изготавливать вулканизаты с меньшей себестоимостью.

Резиновые смеси на основе ГБНК характеризуются высокой стойкостью к подвулканизации, что позволяет проводить шприцевание, формование и другие виды переработки смесей без технологических осложнений. Эти смеси хорошо хранятся, легко каландруются и перерабатываются литьем под давлением [6, 4].

Наличие в каучуке небольшого количества звеньев с остаточной непредельностью позволяет регулировать свойства резин на основе ГБНК в зависимости от вулканизирующей группы (пероксидная или серная). ГБНК отличаются высокими показателями термостойкости. Температура начала деструкции находится в области 380–420 °С [1].

Исследование влияния степени гидрирования, содержания НАК и вязкости по Муни показало, что с возрастанием степени гидрирования повышается стойкость к воздействию сероводорода, что очень важно с учетом современных условий нефтедобычи и состава нефти на месторождениях, разрабатываемых в настоящее время, в частности, на территории России.

С увеличением содержания НАК в каучуке повышается стойкость резин к набуханию в нефтепродуктах и органических жидкостях, но снижается морозостойкость.

Гидрированные нитрильные каучуки менее активны в процессах вулканизации, чем обычные нитрильные каучуки. Серная вулканизация применяется для каучуков с высокой ненасыщенностью (более 4 мольн. %) в присутствии свободной серы в сочетании с ускорителями типа тиурамдисульфида или тиокарбаматами. Серные вулкани-

заты характеризуются хорошим балансом значений относительного удлинения и ОДС. Однако для достижения значений ОДС менее 37 % и хорошей термической стабильности при длительном воздействии температур близ 150 °С и более, целесообразно применять пероксидную вулканизацию. Вместе с тем, следует учитывать, что пероксидные вулканизаты ГБНК, имеющие значения относительного удлинения и прочности при разрыве, сравнимые с серными, отличаются худшей динамической выносливостью.

Для осуществления пероксидной вулканизации рекомендуется использовать дибутилпероксид, дикумилпероксид, ди-трет-бутилпероксид,  $\alpha,\alpha$ -бис(трет-бутилперокси)диизопропилбензол, трет-бутил пербензоат и др. Эффективной является дозировка пероксидов в количестве 5–8 мас. ч., а наибольшее распространение получил дикумилпероксид (Varox Dicur 40C). Процесс при его использовании ведут при 170–175 °С. Снижение температуры до 150 °С реализуемо с применением  $\alpha,\alpha$ -бис(трет-бутилперокси)диизопропилбензола (Varox VC40KE). Эффективность пероксидной вулканизации может быть повышена с использованием соагентов, таких как N-N'-м-фенилендималеимид (Vanax MBM), триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ), триаллилцианурат (ТАЦ). Эти соагенты образуют более стабильные свободные радикалы, чем пероксиды, а также способствуют более эффективному протеканию процесса образования трехмерной вулканизационной сетки.

Спецификой ГБНК является необходимость в использовании дополнительного термостатирования (post-cure), позволяющего значительно снизить ОДС. Так, например, показатель ОДС (70 часов, 150 °С) для серных вулканизатов снижается с 75 до 50 % при термостатировании в течение 8 часов при 150 °С, для пероксидных – с 35 до 23 % при том же режиме термостатирования. Исследованиями Zeon Chemicals показано, что для серных вулканизатов оптимальным является режим термостатирования 4 часа при 150 °С, а для пероксидных – 2 часа при 150 °С [13].

В качестве наполнителей в резинах на основе ГБНК используют широкий ассортимент марок технического углерода. Кроме того, используют и другие наполнители, например, аэросил [6].

Пластификаторы вводят в резиновые смеси в количестве около 20 мас. ч. Возможно использование диоктилфталата и бутоксиэток-

сиэтиладипината, однако эти соединения приводят к понижению термической стабильности вулканизатов за счет увеличения потери массы (около 10 %) при повышенных температурах. Применение некоторых специальных пластификаторов позволяет снизить этот показатель почти на порядок и достичь оптимального баланса между устойчивостью к воздействию низких и высоких температур.

Для большей стабильности резин в условиях воздействия кислорода воздуха, а также озона, рекомендуется включение в рецептуры стабилизаторов типа полимерного 1,2-дигидро-2,2,4-триметилхинона (Agerite Resin D, Flectol H, Naugard Q) в количестве 1,5–3,0 мас. ч. Кроме того, возможно применение (1,5 мас. ч.) высокоэффективной в условиях длительного воздействия высоких температур комбинации 4,4'-бис( $\alpha,\alpha'$ -диметилбензил)дифениламина (Naugard 445) со смесью цинковых солей 4 и 5-метилмеркаптобензимидазола. Однако необходимо иметь в виду, что эта система ингибирует процесс пероксидной вулканизации, что требует увеличения дозировки соагентов [11, 6].

Типовая рецептура резиновой смеси пероксидной вулканизации представлена в табл. 8.

Таблица 8

Стандартная рецептура резины на основе HNBR пероксидной вулканизации [1]

Ингредиенты	Содержание, мас. ч.
ГБНК	100
Стеариновая кислота или стеарат цинка	0–1,5
Воск	0,5–5
Оксид цинка	0,5–5
Оксид магния	2–10
Naugard 445 (4,4'-бис( $\alpha,\alpha'$ -диметилбензил)дифениламин)	1–3
Vulkanox ZMB-2 (цинк-4- и -5-метил-2-меркаптобензимидазол)	0,3–2,5
Технический углерод	10–130
Пластификатор	0–25
Соагент вулканизации	0,5–5
Пероксид	4–8

Практическое применение ГБНК для изделий нефтегазодобывающей промышленности (пакеры противовыбросового оборудования) может быть проиллюстрировано следующим примером (табл. 9).

Таблица 9

## Рецептура смеси для пакеров и некоторые свойства вулканизатов [6]

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов (мас. ч.) и численные значения показателей
Therban 4307	100
Стеариновая кислота	1
Оксид цинка	5
Naugard 445 (антиоксидант 4,3'-бис(α, α, -диметилбензил)дифениламин)	1,1
Vulkanox ZMB2 (цинк-4- и -5-метил-2-меркаптобензимидазол)	0,4
TU N990	125
Пластификатор	10
Vulkacit CZ (CBS) (N-циклогексил-2-бензотриазолсульфенамид)	2
Vulkacit Thiuram (TMTD)	1,25
TETD (тетраэтилтиурамдисульфид)	1,25
Всего	247,0
<i>Технологические свойства</i>	
Вязкость, усл. ед. Муни, ML1+4 100 °С	120
t <sub>5</sub> , 132 °С (минуты)	20
<i>Свойства резины после вулканизации 8 мин × 175 °С</i>	
Твердость, усл. ед. Шор А	74
Модуль при растяжении 100 %, МПа	2,5
Прочность при разрыве, МПа	11
Относительное удлинение при разрыве, %	780
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения на воздухе 168 ч × 150 °С</i>	
Твердость, Шор А	+16
Прочность при разрыве	+16
Относительное удлинение при разрыве	–69
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения в СЖР-3 70 ч × 150 °С</i>	
Твердость, Шор А	+2
Прочность при разрыве	–6
Относительное удлинение при разрыве	–54
Изменение объема	+9

Таким образом, вулканизаты смесей на основе гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков характеризуются более высоким температурным пределом эксплуатации и устойчивостью к различным видам старения (по сравнению с обычными бутадиен-нитрильными каучуками) в сочетании с высокой стойкостью к воздей-

ствию нефтепродуктов. Благодаря этому они широко применяются в изделиях для нефтегазодобывающего оборудования и машиностроительной промышленности.

## 3. ПОЛИФТОРФОСФАЗЕНОВЫЕ КАУЧУКИ

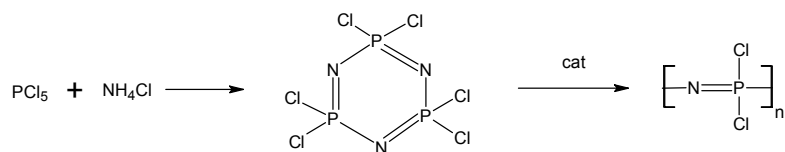
Полифосфазеновые эластомеры являются полимерами узкоспециального назначения и применяются для изготовления ответственных деталей в военном, аэрокосмическом, нефте-, газодобывающем машиностроении, медицине, энергетической промышленности.

Полифосфазены – первый тип полунеорганических эластомеров, открытый после полисилоксанов. Их отличительной особенностью является наличие в основной цепи атомов фосфора, соединенных с атомами азота. Путем изменения заместителей при фосфоре можно варьировать свойства полимеров. Технология их получения стала промышленной спустя 40 лет после проведения ряда лабораторных исследований, в ходе которых было получено около 700 различных полимеров этого типа.

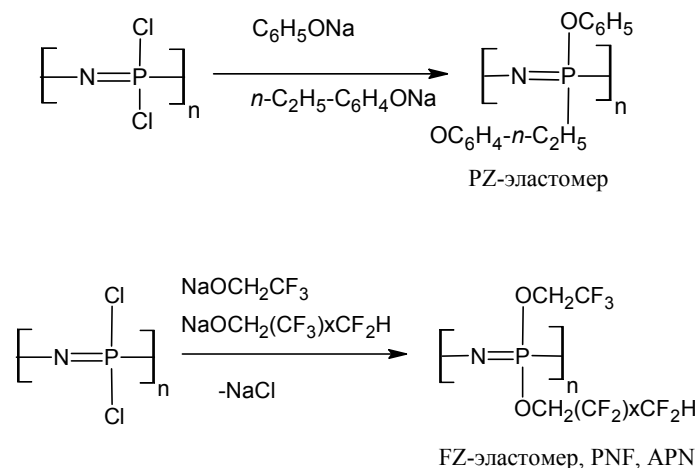
Резины на основе полифосфазенов сохраняют работоспособность в области температур от минус 70 °С до 200 °С, устойчивы к термическому окислению, действию растворителей, а по морозостойкости превосходят промышленные нитрильные, фтор- и фтор-силоксановые каучуки. Вулканизаты этих эластомеров характеризуются высокой устойчивостью к абразивному износу, высоким модулем при низком значении ОДС, стойкостью к углеводородам, негорючестью, физиологической инертностью [3].

Общемировое производство полифосфазенов незначительно (по официальной статистике составляет всего лишь 100 тонн в год). Основным производителем является компания Materials Science Technology (панее – American Cyanamid (с 1960 г.), Horizons Research, Firestone (с 1970 г.), Bridgestone Firestone (1980 гг.), Ethyl Corporation (с 1990 г.)).

Процесс получения двухстадийный. Первая стадия – полимеризация тримера гексахлорциклотрифосфазена в массе с образованием конечного продукта – полидихлорфосфазена по следующей схеме:



При осуществлении второй стадии возможно получение эластомеров нескольких типов; наибольшее распространение получили следующие:



Более подробно особенности синтеза полифосфазенов и их производных рассмотрены в [14, 15].

Промышленные методы получения таких эластомеров были запатентованы Firestone Tire and Rubber Company (торговые марки FZ, PNF, APN) в конце 70 годов прошлого века. Ethyl Corporation, активно проводившая исследования в этой же области, получила эксклюзивное право на технологию полифосфазенов Firestone, подтвержденное патентом в 1983 году. До настоящего времени активно развиваются направления по исследованиям и производству PZ и FZ-эластомеров. Торговое наименование продуктов на рынке – EYPEL.

Влияние типа заместителя при атоме фосфора на свойства полифосфазенов иллюстрируется табл. 10 [6; 16].

Как следует из вышеприведенных данных, в зависимости от типа заместителя возможно получение полимеров, как термопластичной природы, так и аморфных эластомеров с различной  $T_{ст}$ , а, следовательно – с направленно варьируемыми криохарактеристиками.

В связи с тем, что изделия на основе полифторфосфазенов могут быть использованы при изготовлении элементов средств доставки оружия массового поражения, информация относительно практического рецептуростроения весьма ограничена. В частности, приводится обобщенная рецептура для пероксидных вулканизатов [15] (табл. 11), а также сведения о возможности осуществления серной вулканизации [14] с применением смесей в соответствии с табл. 13).

Таблица 10

Свойства полифосфазеновых полимеров

Структура полимера	Температура стеклования, °C	Температура плавления, °C	Физическая форма полимера при 25 °C
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	-66	245	Эластичный термопласт
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]_n$	-5	> 350	Эластичный термопласт
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-n-C}_6\text{H}_5)_2]_n$	43	> 350	Жесткий термопласт
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-n-C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_x\text{CF}_2\text{H})]_n$	-63	–	Аморфный эластомер
$[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-n-C}_2\text{H}_5)]_n$	-18	–	Аморфный эластомер
$[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2]_n$	-76	–	Аморфный эластомер
$[\text{NP}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_n$	-100	–	Аморфный эластомер
$[\text{NP}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2]_n$	-105	–	Аморфный эластомер

Таблица 11

Типичная рецептура резиновой смеси на основе полифосфазена

Ингредиенты	Содержание, мас. ч.
PNF-200	100
Наполнитель ( $\text{SiO}_2$ )	30–60
Оксид магния	2–10
Пероксид	0,4–2,0
Модификаторы	Варьируется
Стабилизаторы	2

В литературе не приводится сведений о наличии специфических особенностей при изготовлении смесей, каландровании и экструзии сырых резин, но акцентируется внимание на то, что перед



смешением ингредиентов по рецептуре табл. 11, то есть в варианте пероксидной вулканизации, оборудование должно быть тщательно очищено от серосодержащих компонентов. Начальная температура валков при смешении рекомендуется в интервале 32–60 °С, наилучшая – около 50 °С.

Для пероксидной вулканизации предпочтительно использование  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -бис(трет-бутилпероксил)диизопропилбензола (Vul-Cup 40 KE или его эквивалент), что позволяет достичь наилучшего баланса между скоростью процесса и комплексом эксплуатационных характеристик получаемых резин.

При необходимости использования более низких температур вулканизации (163–171 °С) применяют дикумилпероксид. В сочетании н-бутил-4,4-бис(трибутилперокси)валериата (Lupersco 230-XL или аналога) с триаллилизоциануратом вулканизация осуществима при температуре около 150 °С. Практика показала, что для получения пероксидных вулканизатов высокого качества обязательно термостатирование готовых изделий при температуре близ 170–180 °С в течение нескольких часов.

Уровень основных эксплуатационных показателей резин, вулканизированных пероксидами, представлен в табл. 12.

Таблица 12

Основные свойства FZ-эластомеров пероксидной вулканизации [17]

Показатели	Численные значения показателей
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,75–1,85
Прочность при разрыве, МПа	6,9–13,8
Модуль при растяжении 100 %, МПа	2,8–13,8
Относительное удлинение при разрыве, %	75–250
ОДС (70 ч при 150 °С), %	15–55
Твердость, усл. ед Шор А	35–90
Температура стеклования, °С	–68
Температурный интервал работоспособности, °С	–70 до +200
Прочность при раздире, кН/м	до 44
Адгезия к металлам и волокнам	отличная
Демпфирующие свойства	отличные
Устойчивость к изгибающим динамическим нагрузкам	отличная
Атмосферостойкость	отличная
Устойчивость к воздействию пламени	отличная
Устойчивость к различным жидкостям	отличная

Таблица 13

Основные свойства FZ-эластомеров серной вулканизации [17]

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Тип FZ-эластомера и численные значения показателей			
	105-1A	105-1B	107-1A	107-1B
Полимер K17621	100	100	100	100
Silanoх 101 (аппретируемый силаном диоксид кремния)	30	30	–	–
Технический углерод	–	–	30	30
Оксид цинка	5	5	5	5
Стеариновая кислота	2	1	2	1
Сера	0,3	0,8	0,3	0,8
Sulfasan R (4,4'-дителиодиморфолин)	1	–	1	–
Butyl Zimate (дибутилдитиокарбамат цинка)	2	–	2	–
Methyl Zimate (диметилдитиокарбамат цинка)	2	–	2	–
Tetrone A	–	0,3	–	0,3
Captax (каптакс)	–	0,5	–	0,5
Methyl Tuads (метилтиурамдисульфид)	–	0,3	–	0,3
80 % Tollurac (диэтилдитиокарбамат)	–	0,3	–	0,3
Вулканизация под давлением, мин/ °С	60/149	60/149	60/149	60/149
Физико-механические свойства				
Модуль при растяжении 100 %, МПа	1,38	1,03	1,55	2,24
Прочность при разрыве, МПа	10,9	11,6	6,40	6,69
Относительное удлинение при разрыве, %	300	475	360	290
Твердость, усл. ед. Шор А	59	57	60	64
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,72	1,72	1,69	1,72
Изменение объема*, %	25,6	26,3	19,9	17,2

Примечание. \*Экспозиция в течение 48 ч в смеси изооктан/толуол = 70/30.

Необходимо отметить сочетание высокой морозостойкости с масло- и бензостойкостью, так как для большинства масло-, бензостойких каучуков эти свойства, обычно, находятся в противоречии. Изменение физико-механических характеристик в зависимости от температуры для резины, полученной, например, в соответствии с рецептурой PNF 701, иллюстрируется данными табл. 14.

Анализ показателей свидетельствует о том, что даже при –54 °С (арктические условия), вулканизаты полифосфазеновых каучуков сохраняют достаточно высокий уровень упруго-прочностных свойств, что обусловлено большей длиной связи Р–N (1,59 А) по сравнению с С–С (1,54 А) [19]. Вместе с тем, эластомеры на основе фторсодержащих полифосфазенов превосходят известные маслобен-

зостойкие материалы по стойкости к алифатическим/ароматическим углеводородам и их комбинациям. В качестве примера в табл. 15 приведены сравнительные данные испытаний в толуоле.

Таблица 14

**Изменение физико-механических характеристик под воздействием температуры (здесь и в таблицах (ниже) приведены данные [18])**

Температура, °C	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
–54	19,8	39
23	8,9	135
93	6,1	132
175	4,6	112

Таблица 15

**Равновесная степень набухания эластомерных материалов в толуоле при 25 °C**

Тип эластомера	Равновесная степень объемного набухания, %
Полифторалкокисфосфазен FZ	14,9
Фторсилоксановые	19,5
Фторкаучук	25,5
Силоксановые эластомеры	142,2
Полиэпихлоргидрированные	150,8
Этиленакрилатные	246,3
Полиакрилатные	432,0

Помимо превосходной устойчивости к воздействию углеводородов материалы характеризуются хорошей стойкостью к термическому старению (табл. 16) и показателями по остаточной деформации сжатия (табл. 17).

Таблица 16

**Изменение физико-механических свойств при термическом старении\***

Прочность, МПа / относительное удлинение, % после старения, ч	Температура, °C		
	150°C	175°C	200°C
0	10,4/107	10,4/107	10,4 /107
70	10,9/111	10,8/119	6,9 /92
166	11,5/114	10,0/112	3,5 /87
400	11,1/113	8,6/96	1,6 /73
1000	10,3/103	6,7/85	–

Примечание . \*По ASTM D573.

Таблица 17

**Изменение ОДС для эластомеров\***

Условия испытаний	FZ 701	FZ 752
22 часа, 149 °C	20	18
70 часов, 149 °C	28	28
166 часов, 140 °C	42	38

Примечание . \*ASTM D395, метод В.

Благодаря специфическому строению основной цепи полифторфосфазены обладают стойкостью к различным растворителям (табл. 18).

Таблица 18

**Изменение свойств полифторфосфазенов после экспозиции в растворителях в течение 166 часов при различных температурах**

Растворитель	Температура, °C	Изменение объема, %	Микротвердость (IRHD)	Изменение прочности при разрыве, %	Изменение относительного удлинения, %
Ацетон	23	166	–14	–76	–36
Бензол	23	14	–11	–26	0
	82	15	–12	–37	–9
Хлорбензол	23	10	–10	–17	9
	132	18	–16	–26	0
Этилацетат	23	167	–11	–79	–43
Этиленгликоль	23	2	0	–14	–14
Метиленхлорид	23	18	–12	–40	–14
	38	15	–7	–40	–21
Тетрахлорэтилен	23	10	–12	–24	9
	121	15	–11	–18	–9
Тетрагидрофуран	23	153	–12	–69	–36
Толуол	23	13	–10	–29	–14
	110	19	–10	–31	–14
Трихлорэтилен	23	11	–8	–35	–21
	88	16	–8	–26	–14
Ксилол	23	13	–14	–19	9

На основании данных табл. 18 при подборе материала для практического применения следует иметь в виду, что наибольшие изменения происходят после контакта с полярными растворителями

кетонной (ацетон) и сложноэфирной (этилацетат) природы, а также с тетрагидрофураном.

По результатам ТГА температура начала активной потери массы полифторфосфазенов лежит близ 400 °С. Сведения об озоноустойчивости, электрических свойствах, газопроницаемости, кислородном индексе и др. более детально приводятся в [18].

Таким образом, удачное сочетание характеристик, в ряде вариантов присущих только полифторфосфазеновым эластомерам, невзирая на высокую стоимость, предопределило эксклюзивность областей их применения: в авиакосмической промышленности (уплотнения топливных и гидравлических систем, демпферы двигателей, диафрагмы выхлопных систем и др.); в военной промышленности (шланги подачи топлива и емкости для использования в арктических условиях, уплотнения диафрагм воздухопроводов, в том числе в модели танка армии США M-1 Abrams, а также в системах многоцелевого истребителя F-16 Fighting Falcon) [20]; нефтегазодобыче (фонтанная и защитная трубопроводная арматура, запорная арматура для использования на морских шельфах, демпферы опор трубопроводов и противовыбросовые превенторы); криогенной технике; в качестве связующих для ракетного топлива.

#### 4. ФТОРКАУЧУКИ И ЭЛАСТОМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Наличие атомов фтора в макромолекулах в общем случае обеспечивает отличную стойкость эластомеров к одновременному и длительному воздействию высоких температур и агрессивных сред. Это обусловило их широкое применение при изготовлении различных РТИ и комплектации узлов в машиностроении, нефте- и газодобыче, а также других областях. Ассортимент полимеров этого класса, вопросы вулканизации, переработки и специфики применения детально рассмотрены в монографиях [2, 21, 22]. Приведенная ниже информация дополняет данные этих источников, а также содержит практические рекомендации фирм-производителей по оптимизации выбора типа каучука с применением алгоритмических схем, в том числе, реализованных в форме web-интерфейса.

Первым промышленно производимым фторкаучуком (ФК) в 1955 г. стал сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом,

выпущенный под маркой Kel-F компанией M. W. Kellogg Co. Практически одновременно в конце 50-х – начале 60 гг. прошлого столетия фторкаучуки были получены и в СССР – в Ленинграде в НИИ полимеризационных пластиков и НИИ синтетического каучука. По состоянию на начало 2009 года фторкаучуки производились в объеме 21000 тонн в год, а среднегодовой прирост производства в предшествующие годы составил порядка 5–8 % [2].

На сегодняшний день доминируют производители ФК, приведенные в табл. 19.

Согласно стандартам ASTM карбоцепные фторкаучуки имеют обозначение FKM, по стандартам ISO – FPM.

Ассортимент фторкаучуков определяется сочетанием мономеров, используемых при синтезе. Кроме того, эластомеры сходного химического строения могут иметь различную вязкость по Муни; в этом случае, как правило, производители классифицируют их как отдельную группу.

Таблица 19

Основные производители фторкаучуков и выпускаемые ими марки

Производитель	Страна	Торговая марка
ОАО ГалоПолимер»	Россия	Элафтор
AGC (Asahi Glass Co) Chemicals	Япония	AFLAS
Daikin Industries Ltd	Япония	DAI-EL
DuPont Performance Elastomers LLC	США	Kalrez, Viton
3M	США	Dyneon
Precision Polymer Engineering Ltd	Великобритания	Perlast
Solvay Solexis S.A.	Италия	Tecnoflon
Chenguang Fluoro & Silicone Elastomers Co., Ltd(CG FSE)	Китай	BDF, BDT

В общем виде марочный состав рынка фторэластомеров можно представить в виде табл. 20, при составлении которой за основу взята таблица из [2] с учетом произошедших за последнее время изменений. Значительную часть рынка фторэластомеров в настоящее время заняли производители из Китая. Однако в приведенных данных не учтены типы фторкаучуков, выпускаемые в Китае, поскольку классификация их осложняется отсутствием единой номенклатуры.

Таблица 20

Марочный ассортимент фторкаучуков и мономеров, используемые при синтезе

Мономеры	Винилиденфторид	Тетрафторэтилен	Винилиденфторид + тетрафторэтилен	Винилиденфторид + тетрафторэтилен + CSM
Гексафторпропилен	Dai-el 800 (Daikin) Dai-el 700 (Daikin) Dai-el 7000 (Daikin) Dyneon (3M) Tecnoflon (Solvay Solexis) СКФ-26, Элафтор 2000 (ОАО ГалоПолимер)) Viton A (DuPont)	—	Dai-el 900 (Daikin) Dai-el 500 (Daikin) Dai-el 600 (Daikin) Dai-el 200 (Daikin) Dyneon(3M) Tecnoflon (Solvay Solexis) Viton B (DuPont) Элафтор 3000 (ОАО «ГалоПолимер»))	Viton GH (DuPont)
Перфторметилвиниловый эфир	—	Kalrez (DuPont)	Viton GLT (DuPont)	—
Трифторхлорэтилен	Dyneon (3M) СКФ-32 (ОАО «ГалоПолимер»))	—	—	—
Пропилен	—	Aflas (Asahi Glass) Viton Extreme (DuPont)	—	—
Гидропентафторпропан	Tecnoflon SL (Solvay Solexis)	—	—	Tecnoflon T (Solvay Solexis)

Для упрощения выбора типа эластомера производители приводят достаточно подробное описание свойств материалов и технологии их получения для каждой марки. Обычно такую информацию размещают в открытом доступе на официальном web-сайте продукта или компании-производителя, либо предоставляют возможность использования поисковой системы с web-интерфейсом. В частности, такие системы, доступные после бесплатной регистрации, имеются у DuPont (Chemical Resistance Guide) и 3M (Dyneon's SHED Permeation Estimator).

На рис. 1–6 в качестве примера иллюстрируются основные этапы определения типа эластомерного материала, способного экс-

плуатироваться в условиях воздействия агрессивной среды и повышенной температуры. Первоначальный отбор реализован по одному признаку – типу агрессивной среды, который выбирается в списке слева (рис. 1). При этом справа отображается таблица с перечнем основного ассортимента эластомеров общего и специального назначения с указанием рейтинга от 1 до 4. Как следует из имеющейся легенды, рейтинг проставляется в соответствии с данными по изменению объема под воздействием среды (1– самая лучшая стойкость, самое маленькое набухание). В приведенном примере в качестве среды выбрана дымящая азотная кислота. Рейтинг «1» в такой среде характеризуются 2 типа эластомеров – перфторированные и терфторполимеры.

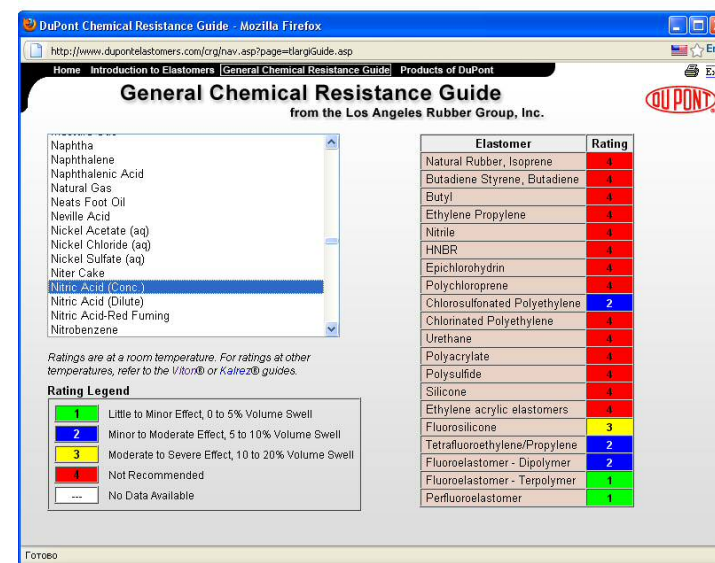


Рис. 1. Онлайн-приложение «Chemical Resistance Guide»

Для более точного определения марки эластомера (резиновой смеси) целесообразно перейти на страницу, посвященную Kalrez или Viton. При выборе перфторэластомера имеется возможность подбора продукта в зависимости от области его применения (рис. 2).

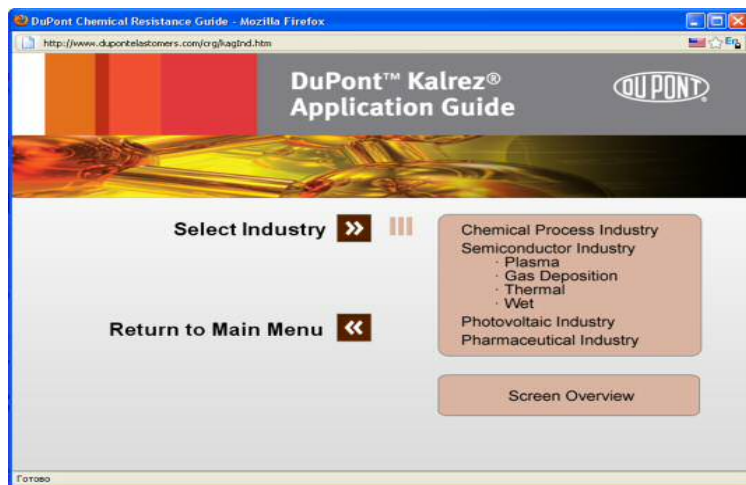


Рис. 2. Окно выбора области применения Kalrez

Раздел «Химическая промышленность» позволяет выбрать температуру, давление эксплуатации (в метрической либо английской системе единиц), а также более точно указать тип агрессивной среды и ее концентрацию (рис. 3). Необходимо отметить, что реализуем выбор нескольких агрессивных сред одновременно.

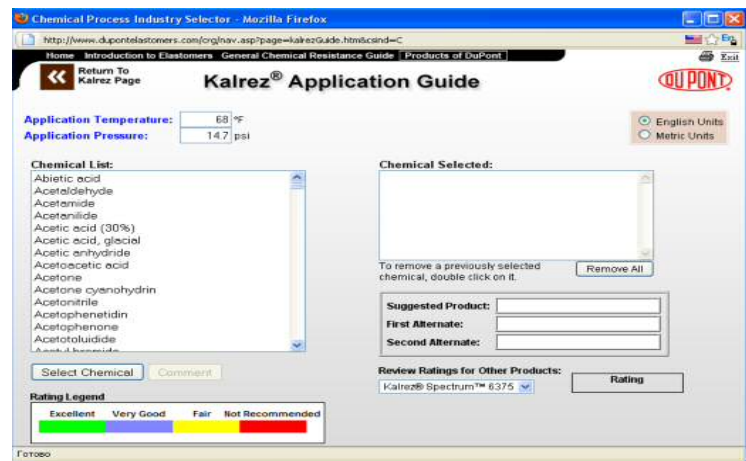


Рис. 3. Окно выбора типа среды и условий эксплуатации изделия

При выборе специфической среды, например, исключающей использование технического углерода в качестве наполнителя, появляется предупреждение об особенностях компонентного состава (рис. 4).

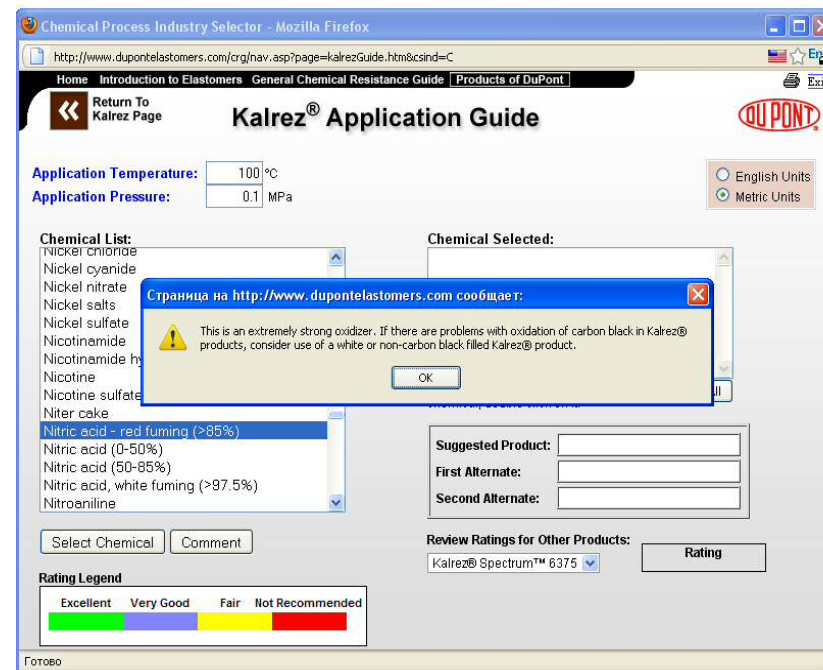


Рис. 4. Пример ограничения для саженаполненных смесей

Результат оптимизации типа материала по свойствам можно увидеть после нажатия кнопки «Rating» (рис. 5); он представляет собой полные названия трех марок перфторированных эластомеров, расположенных в порядке уменьшения стойкости к среде.

У пользователя есть возможность получения информации также о стойкости других марок Kalrez в первоначально выбранных условиях (рис.6). В этом случае меняется цвет самой кнопки «Rating» (рис. 5 и 6).

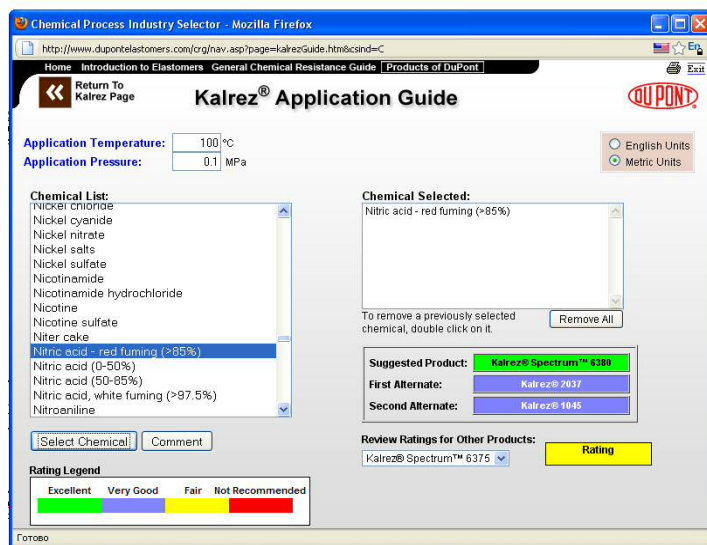


Рис. 5. Результат подбора типа фторкаучука

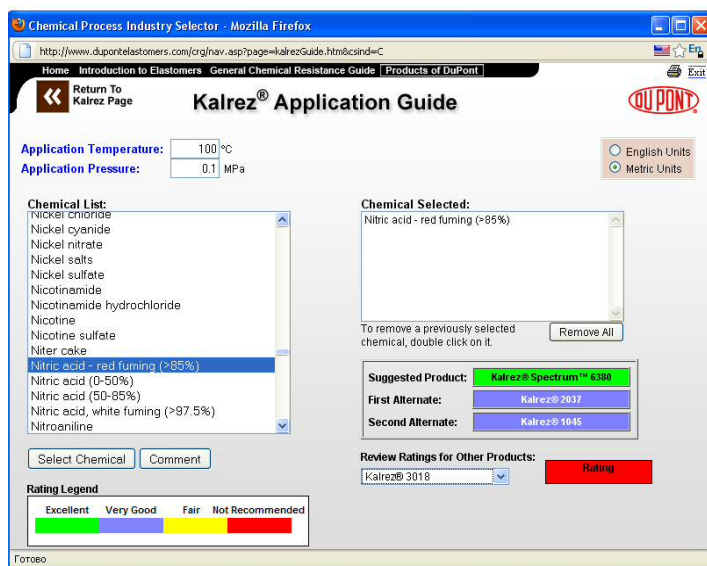


Рис. 6. Вариант пользовательского выбора

После выбора одной из марок, для уточнения технологических свойств резиновой смеси (вязкость по Муни и др.) и эксплуатационных свойств материала (физико-механические характеристики, твердость и др.), необходимо провести поиск по основному сайту производителя.

Не менее информативным является представление в виде алгоритма выбора, реализованное Daikin (рис. 7) [23].

Как видно, приведенная схема содержит информацию о типе вулканизирующей системы, предпочтительном способе переработки, характерных особенностях свойств и, по сути, качественно описывает едва ли не полный набор характеристик исходных каучуков, смесей на их основе и вулканизаторов. Первая цифра в маркировке указывает на номер серии каучуков, полученных с применением определенных сочетаний сомономеров. Серия с маркировкой LT предназначена для изготовления изделий, эксплуатирующихся при пониженной температуре.

Таким образом, руководствуясь вышеизложенными сведениями и источниками информации к данному разделу пособия, можно подобрать поставщика и марки фторкаучуков для решения различных задач, направленных на изготовление изделий с гарантированным долговременным ресурсом работоспособности в области температур от минус 45–50 °С до плюс 250–300 °С в контакте с агрессивными средами, в том числе, в топливах и маслах, содержащих специальные присадки. Несмотря на сравнительно высокую стоимость фторкаучуков, они являются незаменимыми в целом ряде позиций РТИ для машиностроительной и нефтегазодобывающей промышленности.

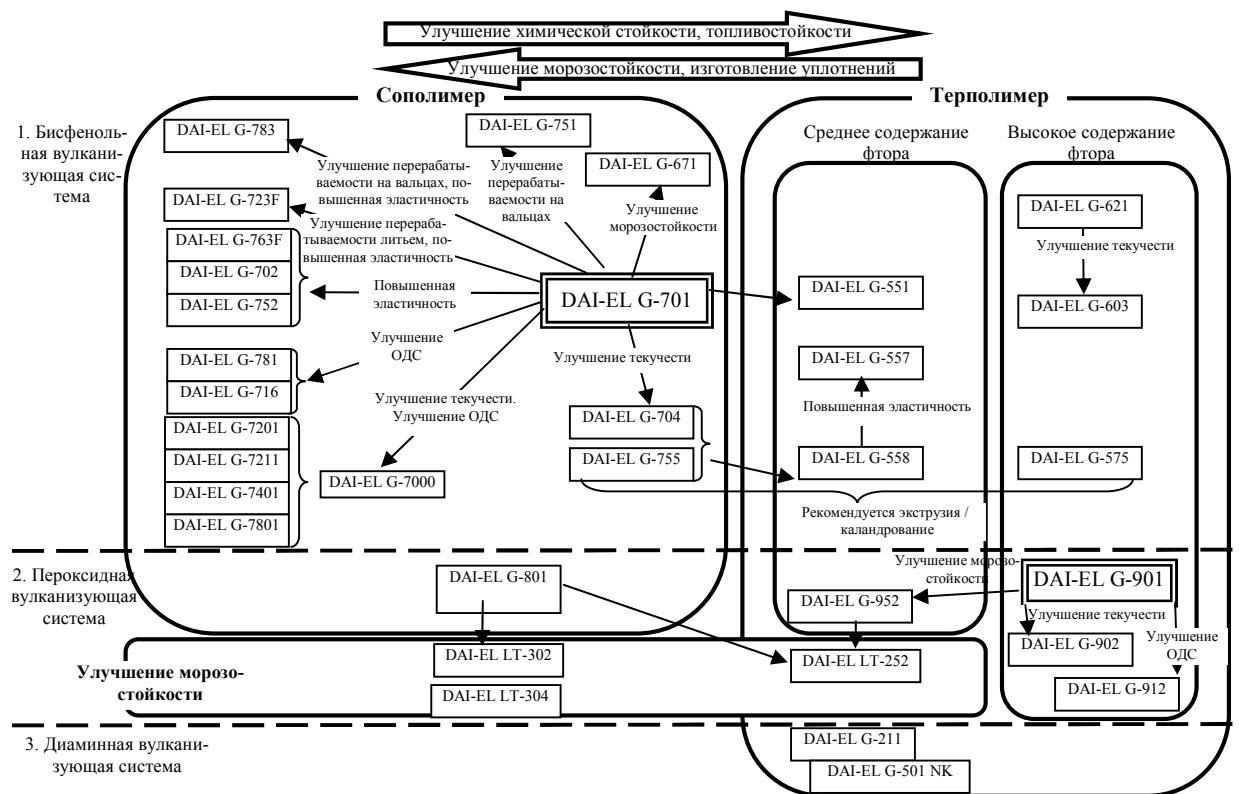


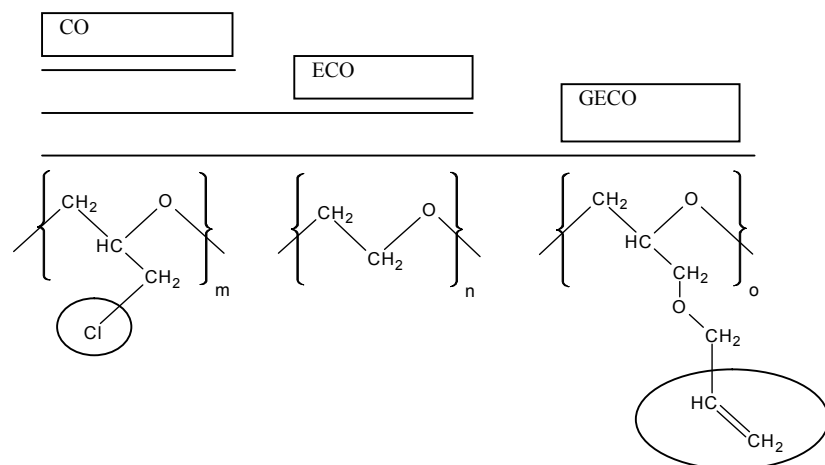
Рис. 7. Ассортимент фторкаучуков производства Daikin и алгоритм выбора



## 5. ЭПИХЛОРГИДРИНОВЫЕ КАУЧУКИ

Вулканизаты на основе эпихлоргидриновых каучуков (ЭХГК) характеризуются хорошими динамическими свойствами (на уровне резин из натурального каучука) при высокой масло-, бензо- и химстойкости (как у нитрильных, акрилатных и хлоропреновых каучуков). Такое сочетание эксплуатационных показателей предопределяет целесообразность использования каучуков на основе эпихлоргидрина для комплектующих РТИ в автомобиле- и машиностроении, а также нефтегазовой отрасли.

В промышленности синтез гомополимеров и сополимеров эпихлоргидрина осуществляют катионной полимеризацией в среде растворителей. Каучуки являются атактическими и аморфными. Ассортимент определяется сочетанием мономеров. Стандарт ASTM рекомендует следующую маркировку: гомополимер эпихлоргидрина (CO), его сополимер с оксидом этилена (двойной сополимер ECO), или с аллилглицидиловым эфиром (GECO). Кроме того, выпускают тройные сополимеры аллилглицидилового эфира, эпихлоргидрина и оксида этилена (GECO) [24].



Ввиду наличия сравнительно большого количества атомов хлора гомополимеры характеризуются хорошей тепло- и химстойкостью, а также пониженной газопроницаемостью. Вместе с тем, мо-

розостойкость изделий на их основе недостаточна. Присутствие в основной цепи этиленоксидных звеньев (в варианте сополимеров ECO и GECO) позволяет значительно улучшить низкотемпературные характеристики [25, 26]. Каучуки со звеньями аллилглицидилового эфира приобретают способность к серной вулканизации из-за определенной ненасыщенности. Влияние мономерного состава на плотность и температуру стеклования полимеров приведено в табл. 21.

Таблица 21  
Некоторые физические свойства эпихлоргидриновых каучуков [6]

Тип каучука	Содержание эпихлоргидрина, % мас.	Содержание хлора, % мас.	Содержание этиленоксида, % мас.	Содержание аллилглицидилового эфира, % мас.	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	$T_{ст}$ , °C
CO	100	38	0	0	1360	-22
GCO	92	35	0	7	1240	-25
ECO	68	26	32	0	1270	-40
GECO	65–76	24–29	13–31	3–11	1270	-38

Из данных таблицы следует, что гомополимерные каучуки, содержащие около 38 % связанного хлора (наивысшая полярность), отличаются наибольшими значениями плотности и наименьшей температурой стеклования. Для получения вулканизатов с лучшей морозостойкостью более предпочтительны сополимеры типа ECO и GECO, так как  $T_{ст}$  для таковых составляет минус 40 °C и минус 38 °C, соответственно.

Основные производители эпихлоргидриновых каучуков приведены в табл. 22.

Считается, что первое промышленное производство эпихлоргидриновых каучуков под торговой маркой Hydrin было открыто в 1965 году компанией В. F. Goodrich по лицензии Hercules, Inc. В 1966 году эта фирма начала собственное производство некоторых марок (Herclor). В 1986 году производство было приобретено В. F. Goodrich, а в 1989 г. продано Nippon Zeon с последующим образованием компании Zeon Chemicals.



Таблица 22

## Производители эпихлоргидриновых каучуков

Тип каучука	B. F. Goodrich *	Hercules, Inc. *	ОАО «Синтез-Каучук»	Zeon Chemicals L.P.	Nippon Zeon	Daiso Co., Ltd.
Гомополимер (CO)	Hydrin 100	Herclor H	СКЭХГ	Hydrin H 45-75	Gechron 1000	Epichlomer H
Сополимер CO (GCO)	—	—	—	Hydrin H1100	Gechron 1100	—
Сополимер (ECO)	Hydrin 200	Herclor C	—	Hydrin C, C2000XL, C2000LL, C2000L, C2000	Gechron 2000	Epichlomer C
Тройной сополимер (GECO)	Hydrin 400	Herclor T	—	Hydrin T, T3000	Gechron 3000	Epichlomer CG
Тройной сополимер в комбинациях (GECO)	—	—	—	Hydrin T3100, T3102, T3105, T3106	—	Gechron 3100, 3101, 3102, 3103, 3105, 3106
Тройной сополимер в комбинациях (GPCO)	—	—	СКЭХГ-СП	Hydrin T6000	—	—

Примечание. \*Устаревшие марки, в настоящее время не выпускаются

Анализ рынка показал, что в настоящее время Zeon Chemicals является крупнейшим производителем эпихлоргидриновых каучуков под торговой маркой Hydrin (табл. 23).

## Ассортимент эпихлоргидриновых каучуков, производимых корпорацией Zeon Chemicals

Торговая марка	Вязкость, усл. ед. Муни	Температура стеклования, °C	Основные свойства и некоторые области применения
H45, H55, H65, H75	40–80	–21	Очень низкая проницаемость по отношению к гелию, водороду, азоту, воздуху и углекислому газу
H1100	52–65	–26	Очень низкая проницаемость по отношению к гелию, водороду, азоту, воздуху и углекислому газу. Возможна вулканизация серой
C2000	90–102	–41	Для изготовления диафрагм топливных насосов, шлангов, вибрационных опор
C2000L	65–75	–41	Аналог Hydrin C2000 с пониженной вязкостью
C2000LL	53–65	–41	Аналог Hydrin C2000 с пониженной вязкостью
C2000XL	40–52	–41	Аналог Hydrin C2000 с пониженной вязкостью специально для инъекционного формования
T3000	80–94	–43	Тройной сополимер эпихлоргидрин/этиленоксид/аллилглицидиловый эфир. Вулканизуется серой, хорошо смешивается практически со всеми эластомерами
T3000L	65–79	–43	Аналог Hydrin T3000 с пониженной вязкостью
T3000LL	50–64	–43	Аналог Hydrin T3000 с пониженной вязкостью специально для инъекционного формования
T3100	63–77	–36	Сополимер с высоким содержанием аллилглицидилового эфира с оптимальными вулканизационными характеристиками и хорошей стойкостью к озону
T3102	80–100	–38	Сополимер с высоким содержанием эпихлоргидрина, высокотеплостойкий и газонепроницаемый
T3105	70–80	–41	Сополимер с высоким содержанием эпихлоргидрина и аллилглицидилового эфира, высокотеплостойкий и газонепроницаемый
T3106	53–67	–48	С высоким содержанием этиленоксида. Наилучшее рассеивание статического электричества, для валков принтеров
T3106XL	TBD	–48	Аналог Hydrin C2000 с пониженной вязкостью T3106 для мягких валков принтеров
T3108	40–54	–48	Наивысшее содержание этиленоксида с низким объемным сопротивлением
TX3	51–65	–48	Сополимер с высоким содержанием этиленоксида с улучшенными технологическими характеристиками. Для валов лазерных принтеров
T5010	75–100	–40	С улучшенными технологическими характеристиками для переработки на вальцах. Вулканизация серой или пероксидами
T6000	60–80	–60	Наилучший баланс теплостойкости и низкотемпературных характеристик при хороших динамических свойствах

К новейшим разработкам Zeon относится выпуск марки T6000 (тройной сополимер, содержащий звенья пропиленоксида вместо этиленоксида) с температурой стеклования до минус 64 °С, обозначающийся GPCO и рекомендуемый для применения в арктических условиях [27].

На территории России эпихлоргидриновые каучуки выпускаются ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак). Кроме того, существует возможность их промышленного производства ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева в соответствии с техническими условиями, принятыми в 2001 году.

Приготовление резиновых смесей на основе эпихлоргидриновых каучуков на вальцах имеет ряд особенностей, связанных с повышенной адгезией к поверхности холодных и/или слишком горячих валков. Необходимо исключить попадание в изготавливаемую смесь остатков сырых резин, содержащих пероксидные вулканизирующие агенты. Во избежание негативных эффектов валки должны быть хорошо очищены и нагреты до температуры 65 °С в начале смешения. Оптимальный диапазон основной части процесса 75–85 °С. Одностадийное смешение возможно, но более технологичен двухстадийный процесс [26]. Следует учитывать, что при вулканизации смесей может развиваться коррозия металлической формообразующей оснастки. Смесей, содержащих триазин в качестве вулканизирующего агента, менее коррозионно активны чем, например, с этилентиомочевинной.

При изготовлении в резиносмесителе наиболее предпочтительно двухстадийное смешение. Вместе с тем, при должном контроле температуры и скорости вращения ротора, возможна организация и одностадийного процесса.

Смеси хорошо экструдированы (особенно высоконаполненные техническим углеродом), достаточно легко перерабатываются компрессионным и инъекционным формованием, литьевым прессованием. Последнее используется наиболее часто. Корректировка вязкостных свойств реализуема стандартным способом – добавкой пластификаторов. В качестве таковых рекомендуется использование соединений сложнэфирной и простой эфирной природы.

В настоящее время компанией Zeon Chemicals выпускается ряд марок эпихлоргидриновых каучуков с улучшенной перерабатывае-

мостью: Hydrin TX3 и Hydrin 5010 (тройные сополимеры этиленоксида, эпихлоргидрина и аллилглицидилового эфира). С учетом технико-экономических показателей, Hydrin 5010 является альтернативой хлорсульфированному полиэтилену и хлоропреновым каучукам в соответствующих областях применения [28].

Каучуки типа CO и GCO являются полностью насыщенными, и поэтому ранее для их вулканизации использовалось сочетание оксида свинца с этилентиомочевинной (ETU). Несмотря на то, что данная система обеспечивает вулканизатам наилучший баланс свойств, в настоящее время она практически не применяется из-за канцерогенности компонентов.

Менее токсичными вулканизирующими агентами являются триазины, тиодиазолы и бисфенолы. В качестве акцепторов хлора, вместо токсичного оксида свинца, можно использовать MgO, CaO, MnO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> в количестве 3–5 мас. ч.

Рецептуры смесей с различными вариантами каучуков вулканизирующих систем приведены в табл. 24.

При использовании этилентиомочевинной в качестве вулканизирующего агента акцептором хлора являются Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> или MgO. Ускорители для таких систем неизвестны, а в случае необходимости увеличения времени до подвулканизации, можно использовать 4-морфолин-4-дисульфанилморфолин.

Вулканизаты, содержащие комбинацию ETU/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, характеризуются наименьшим набуханием в воде (табл. 25).

Рецептуры смесей на основе Hydrin с различными вулканизирующими системами [29]

Ингредиенты	ETU/Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ETU/MgO	Zisnet F-PT (триазин)	Vanax 829 Тиодиазол	Сера	Пероксид	Динамар (бисфенол)
Hydrin C2000 (двойной сополимер)	100	100	100	100	—	—	100
Hydrin T3102 (тройной сополимер)	—	—	—	—	100	100	—
N330 (технический углерод)	50	50	50	50	50	50	50
Vulk, MB-2/MG/C (метилмеркапто-бензимидазол)	1,0	1,0	1,0	—	1,0	1,0	1,0
Nauqard 445 (4,3'-бис(α, α-диметил-бензил)дифениламин	—	—	—	1,0	—	—	—
Vanox MTI (метилмеркаптобензимидазол)	—	—	—	0,5	—	—	—
Стеариновая кислота	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Red lead (оксид свинца)	5,0	—	—	—	—	—	—
ETU-75(этилентиомочевина)	1,5	1,0	—	—	—	—	—
MgO	—	3,0	—	—	—	—	—
Карбонат кальция	—	—	5,0	5,0	—	—	—
ZisnetF-PT (триазин)	—	—	0,8	—	—	—	—
DPG (дифенилгуанидин	—	—	0,5	—	—	—	—
Santogard PVI (N-(циклогексилтио)фта-лимид)	—	—	0,3	—	—	—	—
Vanax 829 (1,3,4-тиадиазол)	—	—	—	1,0	—	—	—
Стеарат кальция	—	—	—	—	4,0	—	—
TMTM (тетраметилтиураммоносulfид)	—	—	—	—	1,0	—	—
Сера	—	—	—	—	0,5	—	—
Стеарат калия	—	—	—	—	—	3,0	—
Оксид кальция	—	—	—	—	—	4,0	—
Di-Cup 40C(пероксид дикумила)	—	—	—	—	—	1,0	—
Dynamar RC5251(карбонат натрия)	—	—	—	—	—	—	15,0
Dynamar 5166	—	—	—	—	—	—	18
Dynamar 5157 (бис-фенол 75%)	—	—	—	—	—	—	1,5

Таблица 25

**Свойства резин на основе Hydrin  
в зависимости от типа вулканизирующей группы**

Свойства	ETU/ Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	ETU/ MgO	Zisnet F-PT	Vanax 829	Сера	Перок- сид
Подвулканизация, $t_5$	3,5	6,7	4,3	5,5	10,1	7,9
Срок хранения, недель	2	2	2	1–2	4	4
Скорость вулканизации, $t_{90}$ 160 °С	38,4	–	53,5	50,2	36,7	41,0
Твердость, усл. ед. Шор А	80	71	77	76	73	74
Прочность при разрыве, МПа	18,8	18,6	13,9	17,2	19,5	17,4
Относительное удлинение при разрыве, %	240	310	280	620	510	410
Прочность при раздире, кН/м	43,9	45,6	–	–	66,7	47,4
ОДС, %, 22 ч × 125 °С	26	44	29	65	65	32
Набухание в воде, об. %	13	58	46	35	33	36
<i>Изменение свойств после старения на воздухе (70 ч × 125 °С)</i>						
Прочность при разрыве, %	–11	–16	–2	12	–18	–19
Относительное удлине- ние, %	–33	–39	–39	–44	–67	–46
Твердость, усл. ед. Шор А	3	3	4	6	8	3

Вулканизирующая группа на основе значительно более дорогого и менее токсичного триазина (Zisnet FPT) позволяет в широких пределах варьировать время вулканизации. По значению ОДС резины аналогичны вулканизатам с ETU/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, однако имеют меньшую прочность при разрыве, а объемное набухание в воде может достигать 46 %.

Замена триазиновой системы на тиодиазольную увеличивает скорость вулканизации, прочность резин, обеспечивает наивысшее относительное удлинение по сравнению с другими вулканизирующими группами. Вместе с тем, растет склонность к скорчингу, ухудшаются показатели ОДС. Объемное набухание в воде составляет около 35 %.

Бисфенольные агенты, напротив, требуют введения ускорителя (например, Dynamar 5166) в рецептуру. Особенностью таких вулканизатов является высокая теплостойкость и адгезия к фторполимерам, что важно в технологии дублирования резин. Степень набу-

хания в воде также сравнительно высокая (до 39 об. %). Для снижения водопоглощения во всех вышеописанных случаях рекомендуется использование наполнителей на основе SiO<sub>2</sub> и дополнительное термостатирование.

Для ненасыщенных полиэпихлоргидринов (GCO, GECCO) применимы традиционные серные и пероксидные вулканизирующие системы. Сера в сочетании с ускорителем тетраметилтиураммоносульфидом и оксидом кальция в качестве акцептора хлора обеспечивает смесям стабильность при хранении и требуемую вариативность по скорости вулканизации. Резинам присуща высокая теплостойкость и эластичность, хорошее сопротивление раздиру. Основные недостатки – низкая водостойкость (набухание до 35 об. %) и ОДС порядка 65 %. Дополнительное термостатирование позволяет их частично нивелировать.

Пероксидная вулканизация осуществляется в присутствии дикумилпероксида и подобных соединений. В качестве соагентов можно применять триаллилцианурат, полифункциональные акрилаты и др. Смеси устойчивы при хранении, скорость вулканизации хорошо поддается регулированию. Вулканизаты обладают высокой теплостойкостью, однако набухают в воде. Приводятся сведения [29], что стадия термостатирования ощутимых эффектов по улучшению характеристик не дает.

Обобщая вышеизложенное можно сформулировать некоторые рекомендации по выбору вулканизирующих систем. Для обеспечения баланса технологичность – приемлемая скорость вулканизации следует ориентироваться на пероксидную, затем – триазиновую, и далее – этилентиомочевинную, бисфенольную и тиодиазольную системы. С целью достижения оптимального уровня физико-механических характеристик можно рекомендовать применение вулканизирующих агентов в следующем порядке: этилентиомочевины, тиодиазолы, триазины, бисфенолы, пероксиды, сера. При необходимости достижения высоких показателей адгезии к фторполимерам предпочтительны бисфенолы; допустимы также пероксиды.

В плане описания основных свойств, обусловленных химической природой эпихлоргидриновых каучуков, необходимо отметить следующее. Благодаря полной насыщенности молекулярных цепей эластомеры характеризуются высокой озоностойкостью, стойкостью к

действию света и термическому старению (до 135 °С). Высокое содержание хлора обеспечивает резинам пониженную горючесть. По газонепроницаемости они практически не уступают резинам на основе бутилкаучука.

Продукты серии СО обладают хорошей масло- и бензостойкостью в сочетании с газонепроницаемостью, благодаря чему используются для изготовления уплотнений и трубок кондиционеров и рефрижераторов. Сополимер эпихлоргидрина с малым количеством аллилглицидилового эфира характеризуется улучшенной теплостойкостью и большей вариабельностью в способах вулканизации. Этот каучук также обеспечивает хорошие демпфирующие свойства. Условиям низкотемпературной эксплуатации (до минус 60 °С) соответствуют изделия на основе тройных сополимеров эпихлоргидрина, оксида пропилена и аллилглицидилового эфира.

Таким образом, комбинация масло-, бензо- и озоностойкости, в сочетании с низкой проницаемостью и хорошими динамическими характеристиками, предопределяет целесообразность применения эпихлоргидриновых каучуков для изготовления деталей в автомобильной промышленности, специальном машиностроении, нефтедобывающей отрасли. Одной из новых областей их использования является изготовление изделий, контактирующих с дизельными биотопливом типа Е-85. По результатам сравнительных испытаний резины на основе Hydrin этого назначения предпочтительнее аналогов на базе HNBR [30].

## 6. ЭТИЛЕНАКРИЛАТНЫЕ КАУЧУКИ

Мировое производство этиленакрилатных каучуков (ЕАМ) составляет около 75 000 тонн [3].

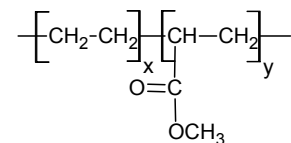
Эксклюзивным производителем является DuPont (торговая марка Vamac)<sup>1</sup>. Каучуки этой серии получают радикальной сополимеризацией этилена и метилакрилата, а также в присутствии не-

<sup>1</sup> Кроме того, имеются данные о наличии в Японии (компания DENKA) производства сополимера этилена, винилацетата и этилакрилата под маркой DENKA ER (EVAC)

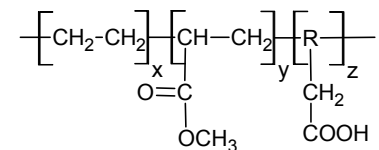
больших количеств (1–5 % мольн.) ненасыщенных кислот в качестве третьего сомономера. В последнем случае расширяются варианты вулканизирующих систем.

Промышленное производство этиленакрилатных каучуков начато сравнительно недавно. Полимеры являются аморфными; их основная цепь насыщена, что придает материалам высокую стойкость к тепловому и атмосферному старению даже без антиоксидантов. Каучуки Vamac дешевле HNBR, при этом низшая температура работоспособности изделий на их основе превосходит таковую для акрилатных и гидрированных бутадиен-нитрильных каучуков, а верхний температурный предел эксплуатации составляет 175 °С [31]. Кроме того, ЕАМ могут быть использованы для изготовления резин с пониженной горючестью, не содержащих галогенов и характеризующихся малым дымообразованием [3, 32].

Структура двух основных типов этиленакрилатных каучуков представлена ниже:



Двойной сополимер



Тройной сополимер

Сополимеры этилена и метилакрилата имеют маркировку Vamac DP, тройные сополимеры этилена метилакрилата и ненасыщенной кислоты – общую маркировку Vamac G (Vamac HVG – высокой вязкости, Vamac GLS – с повышенным содержанием метилметакрилата специально для применения в контакте с нефтепродуктами, Vamac GXF – с улучшенными динамическими свойствами; сохраняет прочностные характеристики под воздействием высоких температур). Тройные сополимеры Vamac содержат небольшое количество полярных реакционноспособных карбоксильных групп. Сочетание мономеров обеспечивает высокую термическую стабильность эластомерам на основе ЕАМ. При этом звенья неполярного этилена обуславливают дополнительную стой-

кость к воздействию низких температур, а полярного метилакрилата – к воздействию нефти и других жидкостей, включая минеральные нефтепродукты. Основные каучуки серии Vamac характеризуются относительно невысокой вязкостью по Муни (табл. 26).

Таблица 26

### Показатели вязкости по Мүни для каучуков серии Vatas

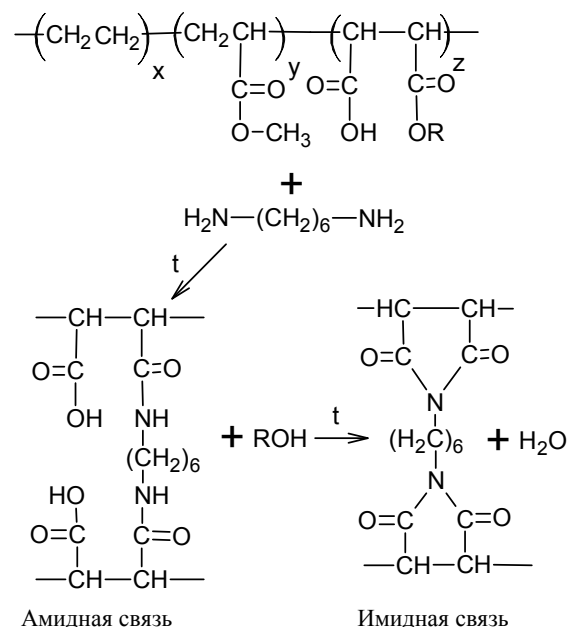
Марка каучука	Вязкость по Муни ML(1 +4) при 100 °С	Примечание
Vamac G	16,5	Базовая марка
Vamac GLS	18,5	Высокая стойкость к воздействию нефтепродуктов
Vamac HVG	26,0	Высоковязкий
Vamac GXF	17,5	Высокая температуростойкость
Vamac DP	22,0	Отсутствует необходимость в дополнительном термостатировании
Vamac Ultra LT	11,0	Специальная марка с хорошей стойкостью к воздействию низких температур
Vamac Ultra IP	29,0	Специальная марка для переработки литьем и экструзией

Оба типа сополимеров приобретают большую устойчивость к воздействию автомобильных сервисных жидкостей при повышении содержания звеньев метилакрилата. Тройные сополимеры такого типа имеют маркировку Vamac GLS («LS» – сокращение от lower swell).

Vamac DP вулканизуют с применением пероксидов, а резины на его основе не требуют дополнительного термостатирования.

Вулканизацию тройных сополимеров Vamac осуществляют диаминами. Для оптимизации свойств вулканизатов, в особенности – модуля и ОДС, рекомендуется дополнительное термостатирование, в результате которого амидные связи превращаются в имидные. Наилучшие эксплуатационные показатели достигаются при режиме термостатирования 150 °С в течение 70 часов [33].

Вулканизация диаминами протекает по следующему механизму:



Диаминовые вулканизирующие системы, как правило, содержат ускорители, способствующие образованию имидного цикла. Наиболее распространенными для этих целей являются гуанидины: дифенилгуанидин (DPG) и диортотоллилгуанидин (DOTG).

Тройные сополимеры обычно вулканизуют, используя комбинации аминов из ряда гексаметилендиамин карбамат (HMDC, Diak No.1, Vulcofac HDC); этилендиамин (ED, Epicure 3502) и триэтилентетраамин (ТЕТА) в сочетании с одним из вышеназванных ускорителей. DPG или DOTG выбирается с учетом того, какие эксплуатационные свойства нужно обеспечить. Так, при необходимости низких значений ОДС и высокого модуля при 100 % удлинении рекомендуется использование DOTG, а наилучшие прочностные показатели обеспечивает DPG. Помимо вулканизирующих систем из двух компонентов применяют также так называемые «быстрые» вулканизирующие системы [33], включающие в себя диамины (на-

пример, HMDC), пероксид (в частности, пероксид дикумила), ускоритель (DOTG), соагенты Ricon 152 (полибутадиен) и HVA-2 (N,N'-м-фенилендималеимид) и, по необходимости, антикорчинг (салициловая кислота).

Для вулканизации двойных сополимеров используют комбинацию пероксид + соагент (например, пероксид дикумила + HVA-2). Кроме того, в качестве соагентов эффективны ТАЦ, ТАИЦ и др.

Стандартные рецептуры для изготовления уплотнений, прокладок и подобных изделий, а также некоторые свойства вулканизатов на основе как двойных, так и тройных сополимеров, приведены в табл. 27 и 28.

Таблица 27

**Стандартные рецептуры и свойства вулканизатов резин на основе двойных сополимеров для изготовления уплотнений, прокладок и пр. [6]**

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов (мас. ч.) и численные значения показателей		
Номинальная твердость	45	65	70
Vamac DP	100	100	100
Naugard 445 (4,3'-бис(альфа, альфа-диметилбензил)-дифениламин)	1	1	1
Armeen 18D (октадециламин)	0,5	0,5	0,5
Стеариновая кислота	1,5	0,5	1,5
Vanfre VAM (технологическая добавка)	0,5	0,5	0,5
SRF, N774 (технический углерод)	—	—	60
FEF, N550 (технический углерод)	45	50	—
Vulcup R (Vulcup 40KE) 40 % active Смесь пара- и мета- изомеров $\alpha,\alpha$ -бис(трет-бутил-перокси)-диизопропилбензола	2(5)	2(5)	3,2 (8)
HVA-2 (N,N'-м-фенилендималеимид)	2,0	1,0	1,0
<i>Некоторые свойства вулканизатов</i>			
Твердость, усл. ед. Шор А	61	66	68
Модуль при растяжении 100 %, МПа	3,3	3,9	3,6
Прочность при разрыве, МПа	12,2	13,7	14,5
Относительное удлинение при разрыве, %	260	280	255
ОДС, % (образцы В, 70 часов при 150 °С)	17	16	14

На основе сополимеров Vamac могут быть получены резины, эксплуатация которых при повышенных температурах возможна в

течение достаточно долгого времени: 50 % снижение показателя относительного удлинения при экспозиции на воздухе при температуре 204 °С, 191 °С, 171 °С, 149 °С и 121 °С составляет, соответственно, 5 дней, 10 дней, 6 недель, 6 месяцев, 2 года. В [6] приведены данные, что резины на основе Vamac не рекомендуются к применению в условиях длительного воздействия пара под высоким давлением.

Таблица 28

**Стандартные рецептуры и свойства вулканизатов резин на основе тройных сополимеров для изготовления уплотнений, прокладок и подобных изделий [6]**

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов (мас. ч.) и численные значения показателей		
Номинальная твердость	30/35	30/35	55/60
Vamac G	—	—	100
Vamac GLS		100	—
Vamac HVG	100	—	—
Naugard 445 (4,3'-бис(альфа, альфа-диметилбензил)-дифениламин)	2	2	2
Armeen 18D (октадециламин)	0,5	0,5	0,5
Стеариновая кислота	1,5	1,5	1,5
Vanfre VAM (технологическая добавка)	1	1	1
SRF, N774 (технический углерод)	—	—	70
FEF, N550 (технический углерод)	10	10	—
Cab-O-Sil M7D (аэросил)	10	10	—
TP759 (пластификатор в виде смеси сложных и простых эфиров)	20	20	10
HMDC (гексаметилендиаминкарбамат)	1,5	1,5	1,5
DOTG (диортотоллилгуанидин)	4	4	4
<i>Некоторые свойства вулканизатов</i>			
Твердость, усл. ед. Шор А	30	32	57
Модуль при растяжении 100 %, МПа	0,72	0,75	4,2
Прочность при разрыве, МПа	4,5	5,0	13,9
Относительное удлинение при разрыве, %	373	371	285
Температура стеклования, определенная методом ДСК	–41,5	–35,7	–35,4
ОДС, %, (70 часов при 150 °С)	32	27	20



Окончание табл. 28

Ингредиенты и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов (мас. ч.) и численные значения показателей		
Свойства после старения 1008 часов на воздухе при 150 °С			
Твердость, усл. ед. Шор А	37	46	70
Модуль при растяжении 100 %, МПа	1,2	1,9	8,2
Прочность при разрыве, МПа	6,7	7,8	13,9
Относительное удлинение при разрыве, %	334	286	171
Свойства после старения 1008 часов в моторном масле при 150 °С			
Изменение объема, %	24,1	5,6	24,9
Твердость, усл.ед. Шор А	33	40	53
Модуль при растяжении 100 %, МПа	0,80	1,3	4,8
Прочность при разрыве, МПа	3,6	6,1	10,6
Относительное удлинение при разрыве, %	239	263	191

Вулканизаты каучуков серии Vamac G могут иметь значение температуры хрупкости ниже минус 40 °С. Такие показатели достижимы в сочетании со смесевыми эфирными пластификаторами в количестве от 20 мас. ч. Для получения изделий с большей морозостойкостью можно рекомендовать применение каучуков новой серии Vamac Ultra LT, пластифицированные вулканизаты которых имеют  $T_{ст}$  близ минус 54 °С (табл. 29).

Этиленакрилатные сополимеры обладают хорошей стойкостью к воздействию различных жидких сред (смазочные масла, трансмиссионная жидкость, минеральные и синтетические моторные масла, дизельное топливо, керосин, минеральные гидравлические жидкости, вода до 100 °С, разбавленные кислоты), что иллюстрируется табл. 30.

Вместе с тем, Vamac недостаточно стойки к воздействию кетонов, эфиров, концентрированных кислот, ароматических углеводов, высокооктановых бензинов.

**Влияние пластификатора на вулканизационные характеристики смесей,  
температуру стеклования и свойства резин [34]**

Ингредиенты смесей, свойства смесей и вулканизаторов	Шифры смесей и численные значения показателей			
	Vamac Ultra LT 20	Vamac Ultra LT	Vamac G 20	Vamac G
Vamac Ultra LT	100	100	0	0
Vamac G	0	0	100	100
Технический углерод N550	66	48	60	42
Смесевой эфирный пластификатор	20	0	20	0
Вязкость по Муни, ML (1+4) при 100 °С	23	36,8	24,3	41,9
Модуль при растяжении 100 %, МПа	3,1	3,1	3,2	3,2
Твердость, усл. ед. Шор А	63	60	64	64
Температура стеклования (ДСК), °С	–54	–42	–41	–27
Относительное удлинение при разрыве, %	355	360	411	443
Сопротивление раздиру, образцы С, Н/мм	27,7	28,2	31,5	31,9
Прочность при разрыве, МПа	11,0	14,3	13,3	17,5
ОДС, %, 70 час, при 150 °С	25	22	25	18
ОДС, %, одна неделя при 150 °С	35	31	33	26
Температура стеклования (ДСК) после старения (одна неделя, 105 °С, моторное масло), °С	–52	–51	–35	–33
Температура стеклования (ДСК) после старения (одна неделя, СЖР-1), °С	–46	–44	–32	–29
Температура стеклования (ДСК) после старения (воздух, 6 недель, 150 °С), °С	–47	–42	–32	–26

Таблица 30

Устойчивость резин на основе Vamac G к воздействию жидких сред [6, 35]

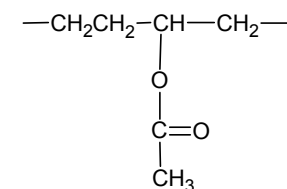
Тип жидкости	Температура, °С	Время экспозиции, дни	Изменение объема, %
СЖР-1 (ASTM Oil # 1)	177	3	35
СЖР-2 (ASTM Oil # 2)	177	3	23
СЖР-3 (ASTM Oil # 3)	177	3	53
Минеральное моторное масло (SAE 5W30 Motor oil)	150	42	24
Синтетическое моторное масло (Mobil one synthetic motor oil)	150	42	13
Тормозная жидкость (Wagner brake fluid (DOT 3))	121	7	166
Гидравлическая жидкость (Pentosin CHF 11S PSF)	125	7	12
Гидравлическая жидкость (Pentosin CHF 11S PSF)	125	42	13
Вода	100	14	24
Этиленгликоль	100	7	3,5
Серная кислота, 20 %	24	7	0,3
Соляная кислота, 20 %	24	7	2,0
Гидроксид натрия, 20 %	24	7	4,5
Сухой сернистый газ, 14,5 МПа	150	10	4,6
Влажный сернистый газ, 3 МПа	205	10	-2,6
Этиловый спирт	24	7	40
Фреон 12	24	7	30
Керосин	24	7	35
Метиленхлорид	24	7	175
Метилизобутилкетон	24	7	244

Таким образом, структура ЕАМ и свойства вулканизатов на их основе предопределяют целесообразность использования в автомобильной промышленности (трансмиссионные уплотнения, тормозные шланги, защитные колпачки свечей зажигания и др.), нефтегазодобывающей (различные манжеты и уплотнения), для изготовления резин пониженной горючести с низким дымообразованием без галогеносодержащих ингредиентов в рецептуре [6, 32, 36].

## 7. ЭТИЛЕН-ВИНИЛАЦЕТАТНЫЕ КАУЧУКИ

Этилен-винилацетатные эластомеры (АЕМ в соответствии со стандартом ASTM) относят к группе полимеров специального назначения. Первый патент на этот сополимер был получен компанией ICI в 1938 году, однако промышленный выпуск с использованием оптимизированного полимеризационного процесса начался спустя 20 лет.

Формула элементарного звена этилен-винилацетатных эластомеров приведена ниже:



Марочный ассортимент определяется содержанием винилацетата (табл. 31).

Таблица 31

Основной ассортимент промышленных этилен-винилацетатных эластомеров [6]

Содержание винилацетата, %	Торговая марка	Производитель
28	Elvax 250	DuPont
	Elvax 260/265	DuPont
40	Levapren 400	Lanxess
	Elvax 40L03/40L08	DuPont
	Elvax 40 W	DuPont
	Evaflux 40	Mitsui-DuPont
45	Levapren 450/450 HV	Lanxess
	Elvax 46 L	DuPont
	Evaflux 45	Mitsui-DuPont
50	Levapren 500 HV	Lanxess
60	Levapren 600 HV	Lanxess
70	Levapren 700 HV	Lanxess
80	Levapren 800 HV	Lanxess

Маркировка содержит информацию о процентном содержании винилацетата (первые 2 цифры).

Реакция получения сополимера может быть осуществлена при любых соотношениях мономеров, распределение которых в цепи нерегулярное, статистическое. Цепной процесс радикальной сополимеризации может быть инициирован, например, азосоединениями. Винацетат (ВА) выступает в качестве агента переноса цепи, что приводит к широкому ММР сополимера, получаемого в массе. Указанная проблема решается путем проведения процесса в растворе, например, толуола, бензола, гептана, трет-бутанола. Преимущественным является использование трет-бутанола, поскольку он является наименее активным в реакциях обрыва цепи.

В зависимости от соотношения мономеров, получаемый сополимер является термопластом или эластомером.

Области применения АЕМ определяются их высокой стойкостью к тепловому и атмосферному воздействию, озону и нефтепродуктам. Кроме того, на базе этих каучуков изготавливают материалы пониженной горючести, не содержащие хлора [37].

Данные табл. 32 иллюстрируют зависимость физических свойств от состава сополимера.

Таблица 32

**Влияние содержания мономеров на физические свойства сополимера**

Содержание винацетата	Максимальная температура плавления	Степень кристалличности, %	Температура стеклования, °С
0 (HDPE)	133	—	–120
17	91	31	–35
22	86	26	–35
27	77	22	–34
40	36	12	–33
45	25	9	–32
50	12	6	–31
60	—	—	–25
70	—	—	–9
80	—	—	–4
100 (PVAC)	—	—	28

Из данных табл. 32 следует, что увеличение содержания ВА в составе сополимера приводит к уменьшению морозостойкости. При этом по данным [6], стойкость к воздействию нефтепродуктов улучшается.

Поскольку АЕМ не содержат двойных связей, их вулканизация осуществляется по радикальному механизму с применением пероксидов или радиации. Формируемая таким образом пространственная сетка крайне нерегулярна, что детерминирует необходимость применения соагентов с несколькими двойными связями (ТАЦ, ТАИЦ, триметилпропантриметакрилат и др.). Выбор пероксидного агента определяется температурой смешения и другими требованиями. Так, при необходимости получения вулканизатов без специфического неприятного запаха, используют 1,4-бис(трет-бутилпероксиизопротил)бензол; 2,5-диметил-2,5-бис(трет-бутилперокси)гексан. Если ограничения по запаху вулканизатов отсутствуют, используют пероксид дикумила. При получении светлых резин рекомендуемое количество пероксидного агента (40 % абсорбированного активного вещества на носителе) составляет 2–7, а соагента – 0,5–5 мас. ч. Для смесей, наполненных техническим углеродом, дозировка вулканизующего агента может быть уменьшена на 25 %. Оксид цинка используется лишь для придания стойкости к старению.

Ввиду насыщенности макромолекул АЕМ резины характеризуются достаточно высокой стойкостью к термическому старению. Вместе с тем, применение небольших (около 1 мас. ч.) количеств антиоксидантов позволяет достичь оптимальных значений этого параметра. Необходимо иметь в виду, что большинство традиционных антиоксидантов не могут быть применены при пероксидной вулканизации из-за возможного замедляющего эффекта. Поэтому в рецептурах с АЕМ рекомендуется к применению модифицированный стиролом дифениламин. Для защиты вулканизатов от гидролиза при повышенных температурах используют поликарбодиимиды.

Наиболее часто в качестве наполнителей используют сажи N 330, N 550 (до 60 мас. ч), N 770 (до 80 мас. ч), и N 990 (до 100 мас. ч). Зачастую N 220 комбинируют с другими марками технического углерода. При разработке токопроводящих резин применяют марку N 472.

Светлые наполнители с высокоразвитой поверхностью могут замедлять процесс вулканизации. Применение активной двуокиси кремния способствует повышению разрывной прочности.

Для получения вулканизатов с пониженной горючестью используют 100–200 мас. ч. гидроксида алюминия с винилсиланом в

сочетании с 10–20 мас. ч. бората цинка и 0–20 мас. ч. карбоната магния.

Использование пластификаторов не обязательно, поскольку АЕМ характеризуются низкой вязкостью по Муни. В составе высоконаполненных смесей применяют парафиновые минеральные масла, а нефтеновые и ароматические масла не рекомендуются, так как негативно влияют на процесс вулканизации. Синтетические пластификаторы способствуют улучшению морозостойкости. Хорошие результаты в этом направлении достижимы с использованием адипинатов и себацинатов.

Смешение осуществляется по обычной технологии. Каучуки обладают повышенной адгезией к валкам, что нивелируется введением в рецептуру стеариновой кислоты или стеарата цинка. Для эффективного диспергирования наполнители вводят раньше пластификаторов.

Стандартная рецептура и свойства вулканизатов приведены в табл. 33.

Таблица 33

**Стандартная рецептура и свойства вулканизатов на основе АЕМ**

Ингредиенты смесей и свойства вулканизатов	Содержание ингредиентов, мас. ч.	Торговая марка, производитель и численные значения показателей
АЕМ (60 % ВА)	100,0	Levapren KA 8385, Lanxess
Технический углерод N 550	40,0	–
Стеариновая кислота	1,0	–
Поликарбодиимидный стабилизатор	3,0	Rhenogran P 50, Rhein Chemie
Антиоксидант на основе дифениламина, модифицированного стиролом	2,0	Vulkanox DDA, Bayer
Низкомолекулярный полиэтилен	2,0	Hoechstwachs PE 520, Hoechst
Цинковая соль жирной кислоты	2,0	Aktioplast PP, Rhein Chemie
ТАИЦ	1,5	Perkalink 301, AKZO
Пероксид (40% активного вещества)	5,0	Perkadox 14/40, AKZO
Всего	156,5	
<i>Физико-механические свойства</i>		
Твердость при 23°C, усл. ед. Шор А		62
Твердость при 70°C, усл. ед. Шор А		50
Модуль при растяжении 100 %, МПа		3,2

Окончание табл. 33

Ингредиенты смесей и свойства вулканизатов	Торговая марка, производитель и численные значения показателей
Прочность при разрыве, МПа	16,0
Относительное удлинение при разрыве, %	390
Эластичность по отскоку, %	29
Прочность при раздире, ASTM D 624 С, Н/мм	27
ОДС, %, 70 ч при 150 °С	25
Температура хрупкости, °С	–46
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения (14 суток, 150 °С)</i>	
Твердость, Шор А	6
Прочность при растяжении	–4
Относительное удлинение при разрыве	–15
<i>Изменение свойств (% к первоначальному) после старения (моторное масло, 7 суток, 150 °С)</i>	
Твердость, Шор А	22
Прочность при растяжении	–19
Относительное удлинение при разрыве	–26
Изменение объема	37

Для авто-, авиа- и машиностроения изделия на основе этиленвинилацетатных каучуков представляют интерес в тех случаях, когда требуются, например, хорошие электроизолирующие свойства и пониженная горючесть [37]. Например, используют рецептуры в соответствии с табл. 34 и 36.

Таблица 34

**Рецептура резиновой смеси для изготовления изоляционных материалов**

Ингредиенты смеси	Содержание ингредиентов, мас. ч.	Торговая марка, производитель
АЕМ (40 % винилацетата)	100,0	Levapren 400, Lanxess
Поликарбодиимидный стабилизатор	8,0	Rhenogran P 50, Rhein Chemie
Антиоксидант – модифицированный стиролом дифениламин	1,0	Vulkanox DDA, Bayer
Стеарат цинка	2,0	–
Микротальк	80,0	Mistron Vapor, Luzenac America
Парафиновый воск	5,0	–
Пероксид (40 % активного вещества)	6,0	Perkadox 14/40, AKZO
ТАЦ	4,0	Triallyl cyanurate, Cytec
Всего	206,0	

Электрические свойства резин по вышеприведенной рецептуре приведены в табл. 35.

Таблица 35

**Электрические свойства резины на основе АЕМ**

Объемное сопротивление, Ом/см	$5 \cdot 10^{13}$
Диэлектрическая проницаемость,	3,9
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,011
Диэлектрическая прочность кВ/мм	32

На основе АЕМ изготавливают также коррозионно неактивные материалы пониженной горючести. Пример рецептуры приведен в табл. 36.

Таблица 36

**Рецептура коррозионно-неактивного материала пониженной горючести**

Ингредиенты смеси	Содержание ингредиентов, мас. ч.	Торговая марка, производитель
АЕМ	100,0	Levapren. Lanxess
Поликарбодиимидный стабилизатор	3,0	Rhenogran P 50. Rhein Chemie
Гидроксид алюминия	190,0	Apyral B 120, Bayer
Силан	2,0	RC 1. Union Carbide
Борат цинка	10,0	–
Антиоксидант – модифицированный стиролом дифениламин	1,0	Vulkanox DDA. Bayer
Диоктилсебацинат	6,0	–
Триметилпропан триметакрилат	0,5	–
Пероксид (40 % активного вещества)	6,0	Perkadox 14/40, AKZO
Всего	318,5	

АЕМ традиционно использовались при производстве кабелей. Однако, в настоящее время они находят все большее применение в качестве масло- бензостойких и теплостойких материалов при комплектации автомобилей (герметики, уплотнения). Кроме того, дополнительные материаловедческие возможности открываются благодаря хорошей совместимости АЕМ с такими полярными полимерами, как HNBR, хлоропреновые каучуки, уретановые термоэластопласты и др.

## 8. ФТОРСИЛОКСАНОВЫЕ КАУЧУКИ

Силоксановые каучуки являются одними из наиболее тепло- и морозостойких. Однако их применение имеет существенные ограничения из-за малой стойкости к воздействию нефти и продуктов ее переработки. Этого недостатка лишены фторсилоксановые эластомеры (ФСК), содержащие силоксановые звенья и, например, 3,3,3-фторизопропиловые группы. Они объединяют в себе температурные характеристики каучуков силоксанового типа и стойкость к воздействию топлив/масел, свойственную изделиям на основе фторкаучуков [38].

Большинство методов получения эластомеров этого типа базируется на полимеризации с раскрытием цикла циклического тримера. Их структурная формула в общем виде может быть представлена как  $[RfX(CH_2)_n]_x(CH_3)_ySiO_z$ , где Rf – фторсодержащий фрагмент. Фторсилоксановые эластомеры, как правило, содержат около 90 % трифторпропилоксисилоксановых звеньев и некоторое количество диметилсилоксановых. Для повышения эффективности вулканизации в качестве одного из сомономеров используют метилвинилсилоксан (0,2 мольн. %), что придает макромолекуле необходимую и достаточную ненасыщенность. В соответствии с ASTM D1418 фторсилоксановые эластомеры обозначают FMQ или FVMQ (фторвинилсилоксан). Тип и количество сомономерных звеньев определяют устойчивость к воздействию неполярных топлив, нефти, степень кристалличности, температуру стеклования [39].

Продукты FMQ и FVMQ оптически прозрачны, характеризуются низкой температурой стеклования, а резины на их основе, в зависимости от соотношения фторсодержащих и диметилсилоксановых звеньев, остаются эластичными при температурах от минус 50 до минус 100 °С. Обладают устойчивостью к воздействию электрической низкотемпературной плазмы, сильных окислителей (озон, кислород), высоких температур, однако разрушаются полярными реагентами (кислоты, щелочи) [2]. В зависимости от молекулярной массы, рассматриваемые полимеры могут быть как низковязкими жидкостями, так и высоковязкими каучукоподобными продуктами.

Промышленно выпускаются фторсилоксаны на основе полиметилтрифторпропилсилоксана и его сополимеры с полидиметилси-

локсаном. В зарубежной литературе, в зависимости от вязкости, разделяют 2 типа. Это высоковязкие HCR (high consistency rubber), перерабатываемые методами резиновой промышленности, а также низковязкие LSR (liquid silicone rubber), предназначенные для инъекционного формования [40].

Наиболее крупными производителями являются Dow Corning Corporation (торговая марка Silastic), Momentive Performance Materials (правопреемник GE Bayer Silicones, торговая марка FSR) и Shinetsu Chemical Company (торговая марка Sifel). Маркировка каучуков указанных производителей может содержать ориентировочное значение твердости вулканизатов в условных единицах Шор А.

В России технологией производства фторсилоксановых каучуков обладают ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева и ОАО КЗСК. Название марки содержит буквенные и цифровые обозначения. Например, СКТФТ-25, СКТФТ-50, СКТФТ-100, где 25; 50 и 100 – процентное содержание полиметилтрифторпропилсилоксановых звеньев [41].

Приготовление смесей может осуществляться одно- либо двух-стадийным способом. Последний имеет известные преимущества. На первой стадии в смесителе готовят маточную смесь (без вулканизирующей системы), которую после выгрузки из смесителя охлаждают; вторая стадия проходит на вальцах – в маточную смесь добавляют вулканизирующие агенты, затем смесь подается на операцию стрейнирования.

Отличительной особенностью фторсилоксановых эластомеров является низкое межмолекулярное взаимодействие, что приводит к невысоким физико-механическим свойствам ненаполненных вулканизатов. Поэтому, в качестве активных наполнителей применяют аэросилы (кремнеземы со значительным количеством гидроксильных групп силанольного типа). При этом следует учитывать то, что аэросилы весьма активны по отношению к силоксановым каучукам и вызывают резкое возрастание вязкости сырой резиновой смеси даже при кратковременном хранении. Это обуславливает необходимость применения антиструктурирующих добавок. В качестве таковых широкое применение получили алкоксисиланы (например, метилфенилдиметоксисилан), диметокси- и диэтоксидиметилполисилоксаны, а также соединения аналогичной природы с винильны-

ми группами. Помимо  $\text{SiO}_2$ , в качестве наполнителей можно использовать карбонат кальция, диоксид титана, оксид цинка. Наполненные вулканизаты характеризуются твердостью 40–80 усл. ед. Шор А [41].

При необходимости регулирования технологических свойств смесей путем введения в рецептуру пластификаторов без потери уровня термостойкости следует использовать фторсилоксановые малолетучие жидкости с определенной молекулярной массой.

В целом, переработка фторсилоксанов в изделия реализуема с применением традиционных методов резиновой промышленности, а рекомендуемый метод переработки указывается в спецификации на конкретную марку.

Вулканизация фторсилоксанов может быть осуществлена несколькими методами [42]:

- по свободно-радикальному механизму (пероксидная);
- по механизму поликонденсации;
- по механизму гидросилилирования (присоединение  $\text{SiH}$  к  $\text{C}=\text{C}$ ).

Для пероксидной вулканизации используют пероксиды дикумила, ди-трет-бутила, бензоила и др. Как правило, их дозировка составляет от 1 до 3 мас. ч. при режиме вулканизации 5–10 мин при 115–170 °С в зависимости от типа пероксида [41].

С целью улучшения комплекса показателей, в частности, для повышения долговременной стойкости к воздействию высоких температур, необходимо дополнительное термостатирование. В общем, по влиянию на термостойкость резин, пероксиды располагаются в следующем порядке: ди-трет-бутил > дикумил > 2,5-диметил(2,5-ди-трет-бутил)пероксигексан > 2,4-дихлорбензоил > бензоил. Следует учитывать, что завышенные концентрации пероксида снижает термостойкость вулканизатов.

Сшивание по механизму конденсации реализуют обычно при комнатных температурах в низковязких системах типа одноупаковочных герметиков, а реакция гидросилилирования, катализируемая соединениями платины, применяется для двухкомпонентных составов (второй компонент – катализатор). Процесс протекает очень быстро (при комнатной температуре 10–30 мин), а при 150 °С за несколько секунд. Второй температурный режим идеален для получения изделий методом инъекционного формования. Кро-

ме того, фторсилоксановые эластомеры могут быть вулканизованы с использованием УФ-излучения и электронного пучка, однако эти методы не получили широкого распространения [42].

Типичные свойства вулканизатов на основе фторсилоксанов приведены в табл. 37 [22].

Таблица 37

**Типичные свойства вулканизатов на основе фторсилоксанов**

Показатели	Типичные значения показателей
Твердость, усл. ед. Шор А	20–80
Прочность при разрыве, МПа (22 °С)	5,5–11,7
Прочность при разрыве, МПа (204 °С)	2,4–4,1
Относительное удлинение при разрыве, % (22 °С)	100–600
Относительное удлинение при разрыве, % (204 °С)	90–300
Модуль при растяжении 100 %, МПа	0,5–6,2
ОДС, % (22 ч × 177 °С)	10–40
Прочность при раздире, образцы типа В, кН/м	10,5–46,6
Температурная область эксплуатации, °С	–68...+232

Помимо хорошей термостойкости (после экспозиции при 200 °С в течение 1350 часов твердость увеличивается лишь на 2 ед., относительное удлинение снижается на 15 %, прочность – на 40 %), фторсилоксановые эластомеры обладают хорошей стойкостью к ряду агрессивных сред (табл. 38), за исключением фосфатных гидравлических жидкостей [43].

Таблица 38

**Стойкость фторсилоксановых эластомеров к некоторым агрессивным средам [22]**

Тип среды	Время экспозиции, дни/температура, °С	Изменение твердости, усл. ед.	Изменение объема, %
СЖР-1	3/150	–5	0
Бензол	7/25	–5	+25
ЧХУ	7/25	–5	+20
Метанол	14/25	–10	+4
Этанол	7/25	0	+5
Соляная кислота, 10 %	7/25	–5	0
Серная кислота, 70 %	7/25	0	+5
Гидроксид натрия, 50 %	7/25	–5	0

Таким образом, вулканизаты фторсилоксановых каучуков лишены недостатков обычных силоксановых резин, имея в виду масло- и бензостойкость, а также обладают лучшей агрессивностостью в целом при сохранении устойчивости к воздействию высоких температур. По сравнению с резинами на основе фторкаучуков, они характеризуются лучшей морозостойкостью и адгезией к различным субстратам. Удачное сочетание эксплуатационных показателей обусловило применение материалов на базе фторсилоксановых каучуков в таких специфических областях, как авиационная, криогенная и автомобильная техника, специальное машиностроение (коннекторы, диафрагмы, уплотнения и др.).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Широкий ассортимент выпускаемых мировой промышленностью каучуков специального назначения даёт возможность разработать рецептуру, с помощью которой реализуемо решение задачи по изготовлению резинотехнических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Резиновые детали, произведенные с использованием того или иного каучука, выбранного из описанного в данном учебном пособии перечня, несмотря на их более высокую стоимость, позволяют экономить значительные средства, так как продолжительность их работы в несколько раз превосходит долговечность РТИ по сравнению с изделиями из каучуков общего назначения. В ряде случаев рассмотренные каучуки незаменимы, поскольку только на их основе можно получить эластомерный материал, удовлетворяющий специфическим требованиям нефтегазодобывающей промышленности, авто- и авиастроения и других областей техники.

С учетом современной тенденции концептуального подхода к образовательной деятельности, авторы надеются, что информация, приведенная в данном пособии, будет способствовать получению дополнительных знаний и навыков для повышения компетентности выпускников и специалистов в условиях возрастающих требований к ним.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лысова, Г. А. Гидрированные бутадиен-нитрильные каучуки. Свойства. Рецептуростроение. Применение : тематический обзор / Г. А. Лысова, А. А. Донцов; Сер. Производство резинотехнических и асбестотехнических изделий. – Вып. 6. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 56 с.
2. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработки, применение / З. Н. Нудельман. – М. : ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.: ил.
3. Rubber Compounding (Chemistry and Applications) / Edited by Br. Rodgers. – NY, 2004. – 645 p.
4. Handbook of elastomers / Ed. by A. K. Bhowmick, H. L. Stephens. – 2 nd edition. – N. Y., Basel: Marcel Dekker, 2001. – 922 p.
5. White, J. R. Rubber Technologist's: Handbook / J. R. White, S. K. De. United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2001. – Vol. 1. – 600 p.
6. Handbook of Specialty Elastomers / Edited by Robert C. Klingender. – USA: CRC Press, 2008. – 558 p.
7. HyTemp® Polyacrylate (ACM) Elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemicals L.P. – 2013. – Mode of access: <http://www.zeonchemicals.com/HyTempACM>.
8. HyTemp® polyacrylate elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemicals L. P. – 2013. – Mode of access: <http://www.hytempacm.com/>
9. HyTemp Technical Manual / Zeon Chemicals L. P. – U.S.A.: Zeon Chemicals L. P., 2009. – 75 p.
10. Kelley, J. R. The Introduction of Fuel Resistant Polyacrylate / Joshua R. Kelley, Paul E. Manley, David D. Tao. U.S.A. : Zeon Chemicals L.P. Louisville, 2008. – 25 p.
11. Therban® Technical information [Electronic resource] / LANXESS Deutschland GmbH. – 2013. – Mode of access: <http://www.therban.com/therban/en>.
12. Zetpol ® Hydrogenated Nitrile (HNBR) Elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemicals L.P. – 2013. – Mode of access: <http://www.zeonchemicals.com/Zetpol>.
13. Zetpol ® Hydrogenated Nitrile (HNBR) Elastomers Compounding – General Zetpol Compounding [Electronic resource] / Zeon Chemicals L.P. – 2013. – Mode of access [http://www.zeonchemicals.com/Zetpol/Compounding\\_General.aspx](http://www.zeonchemicals.com/Zetpol/Compounding_General.aspx).
14. Виноградова, С. В. Полиорганодифосфазены с открытой цепью. Синтез и свойства / С. В. Виноградова, Д. Р. Тур, В. А. Васнев // Успехи химии. – 1998. – 67(6). – 573 – 593 с.
15. Majoral, J.-P. New Aspects in Phosphorus Chemistry-V (Topics in Current Chemistry). – Publisher: Springer, 2005, Vol. 250. – 275 p.
16. Honarkar, H. Applications of Inorganic Polymeric Materials, III: Polyphosphazenes / H. Honarkar, A. Rahimi // Chemical Monthly. – 2007, Vol. 138. – № 10. – P. 923 – 933.
17. Laible, R. C. Compounding of phosphazenes for military applications / Roy C. Laible, Angus Wilson // Technical report. – Massachusetts. – 1986. – 36 p.
18. PNF™ Technical data product manual. - Materials Science Technology, Inc. – 2009. – 62 p.
19. Chandrasekhar, V. Inorganic And Organometallic Polymers / V. Chandrasekhar. – Publisher: Springer Verlag. – 2005. – 338 p.

20. Phosphazene Elastomer Use in Defence and Aerospace/ Billy W. Goodwin and Raymond E. Stiles [Electronic resource] / Materialsscience technology Co. – 2013. – Mode of access: <http://materialsscience technology.com/papers/Goodwin10FebAero.pdf>.
21. Галил-Оглы, Ф. А. Фторкаучуки и резины на их основе / Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман. – М.: Химия, 1966. – 235 с.
22. Drobny, J. G. Technology of fluoropolymers / Jiri G. Drobny CRC. – 2nd edition. – 2009. – 250 p.
23. Fluoroelastomer DAI-EL™ Selection Guide [Electronic resource] / DAIKIN INDUSTRIES, Ltd. – 2013. – Mode of access: <http://www.daikin.com/chm/products/rubber/index.html>.
24. Cable, C. Polyepichlorohydrin elastomers / Clark Cable. – Louisville : Zeon Chemicals L. P, 2005. – 21 p.
25. Лысова, Г. А., Эпихлоргидриновые каучуки : тематический сборник / Г. А. Лысова, А. А. Донцов; Сер. Производство резинотехнических и асбестотехнических изделий. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 51 с.
26. Hydrin ® Polyepichlorohydrin (ECO) Elastomers [Electronic resource] / Zeon Chemicals L.P. – 2013. – Mode of access: <http://www.zeonchemicals.com/Hydrin>.
27. Banbury® Mixing of Hydrin® T6000/107PH60000IL. Rev. 2. – Publishing: Zeon Chemicals L.P., 2009. – 2 p.
28. A New Terpolymer HYDRIN T5010. – Publishing: Zeon Chemicals L. P., 2009 – 12 p.
29. Alternative Non-Lead Cure Systems for Hydrin (ECO / GECCO) Elastomers. – Louisville: Zeon Chemicals L.P., 2009. – 15 p.
30. Versatile ECO Elastomers for Biofuel Service. – Louisville: Zeon Chemicals L.P., 2010. – 18 p.
31. DuPont™ Vamac® Performance of AEM Compounds in Today's Automotive Service Fluids Reference // DuPont-Performance Elastomers. Technical Information. – 2010.
32. Simpson, R. B. Rubber Basics R.B. / Ed. R.B. Simpson. – iSmithers Rapra Publishing, 2002. – 212 p.
33. A Review of Fast-Cure Systems for Vamac® // DuPont-Performance Elastomers. – 2008. – 14 p.
34. DuPont™ Vamac® Ultra LT // DuPont-Performance Elastomers. Technical bulletin. – 2007. – 4 p.
35. DuPont™ Vamac® Fluid Resistance // DuPont-Performance Elastomers. Technical Information. – 2010. – 8 p.
36. DuPont™ Vamac® Polymer and Performance Overview // DuPont-Performance Elastomers. Technical Information. – 2010. – 4 p.
37. Levapren® Ethylene Vinyl Acetate (EVM) // DuPont-Performance Elastomers. – 2007. – 25 p.
38. Rubber Technologist's Handbook / Ed. by J. White, S.S. De and K. Naskar. – Vol. 2 United Kingdom: Smithers Rapra Technology, 2009. – 452 p.
39. Ameduri, B. / B. Ameduri, B. Boutevin // Journal of Fluorine Chemistry. – 2005. – № 126. – P. 221–229

40. Research Progress in Calenderable Fluorosilicone with Excellent Fuel Resistance [Electronic resource] / Arlon Silicone Technologies – 2012. Mode of access: <http://www.arlon-std.com/Library/Guides/Fluorosilicone-Paper-Website.pdf>.

41. Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Я. Бейдер [и др.] // Российский Химический Журнал. – 2008. – том LII. – № 3. – 30–45 с.

42. *Mazurek, M. H. Silicones* / М. Н. Mazurek // Comprehensive Organometallic Chemistry III – 2007. – Chapter 3.12. – P. 651–697

43 *Abd-El-Aziz, A. S. Macromolecules Containing Metal and Metal-Like Elements Group IVA polymers* / Alaa S. Abd-El-Aziz. – T. 4. – 2005. – 348 p.

Учебное издание

Марат Абдурахманович **Ваниев**  
Нина Владимировна **Сидоренко**  
Дмитрий Владимирович **Демидов**  
Юлия Валерьевна **Соловьева**

## **КАУЧУКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С ПОВЫШЕННЫМ РЕСУРСОМ РАБОТОСПОСОБНОСТИ**

*Учебное пособие*

Редактор *Л. И. Громова*

Темплан 2013 г. (учебники и учебные пособия). Поз. № 45.  
Подписано в печать 28.11.2013 г. Формат 60×84 1/16. Бумага газетная.  
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл.-печ.л. 4,18. Уч.-изд.л. 4,02.  
Тираж 150 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.